PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-237140

(43) Date of publication of application: 31.08.2001

(51)Int.Cl.

H01G 4/12 **B28C** B28C CO4B 35/495 CO4B 35/622 H01F 17/00 H01F 41/04 H01G 4/30

(21)Application number: 2000-319521

(71)Applicant: MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing:

19.10.2000

(72)Inventor: MIYAZAKI MAKOTO

TANAKA SATORU

(30)Priority

Priority number: 11352634

Priority date: 13.12.1999

Priority country: JP

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT AND ITS MANUFACTURING METHOD AND CERAMIC PASTE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide ceramic paste in which the distributing properties of ceramic powder contained in the paste is improved.

SOLUTION: To manufacture ceramic paste, a primary distribution process for distributed-processing a primary mixture containing at least ceramic powder and the first organic solvent and a secondary distributing process for distributed- processing a secondary mixture in which at least an organic binder is added to the primary mixture, are performed. The primary mixture and/or the secondary mixture comprise the second organic solvent having a relative evaporation rate smaller than the first organic solvent. The first organic solvent is removed selectively by thermally treating the secondary mixture after the secondary distribution process. The ceramic paste is used advantageously for forming ceramic green layers 5 for absorbing stepped sections on the main surfaces of ceramic green sheets 2 so as to substantially remove the stepped sections by the thickness of internal electrodes 1 in a laminated ceramic capacitor.

<u> 3a</u>

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A ceramic green sheet obtained by preparing ceramic slurry, conductive paste, and ceramic paste characterized by comprising the following, respectively, and fabricating said ceramic slurry, An internal-circuit-elements film formed by giving said conductive paste selectively so that a level difference by the thickness may be brought about on the principal surface of said ceramic green sheet, . Have a ceramic green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to a field in which it is on said principal surface of said ceramic green sheet, and said internal-circuit-elements film is not formed so that a level difference by thickness of said internal-circuit-elements film may be lost substantially. A manufacturing method of a lamination type ceramic electronic component provided with each process which produces a raw layered product and calcinates said raw layered product by producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures.

A primary dispersing process which carries out the distributed processing of the primary mixture in which a process of preparing said ceramic paste contains the end of ceramic powder, and the 1st organic solvent at least.

A secondary dispersing process which carries out the distributed processing of the secondary mixture which added an organic binder to said primary mixture which passed through said primary dispersing process at least.

A process which includes the 2nd organic solvent whose relative vapor rate is smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture.

A removal process which removes said 1st organic solvent selectively by heat-treating said secondary mixture after said secondary dispersing process.

[Claim 2]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to claim 1 in which said primary mixture contains an organic dispersing agent in said primary dispersing process.

[Claim 3]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to claim 1 or 2 whose relative vapor rate at 20 ** of said 1st organic solvent is 100 or more and whose relative vapor rate at 20 ** of said 2nd organic solvent is 50 or less.

[Claim 4]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to any one of claims 1 to 3 which a process of preparing said ceramic paste is after said secondary dispersing process, and is further provided with a process of filtering said secondary mixture, before said removal process.

[Claim 5]A process of preparing said ceramic paste, by dissolving said organic binder in said 1st organic solvent and/or said 2nd organic solvent, A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to any one of claims 1 to 4 which is further provided with a process of producing an organic vehicle, and a process of filtering said organic vehicle and in which said secondary mixture contains said organic binder added in the state of said organic vehicle which passed through said filtering step.

[Claim 6]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component

according to any one of claims 1 to 5 which has the boiling point when said 1st organic solvent is lower than said 2nd organic solvent.

[Claim 7]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to claim 6 whose difference of the boiling point of said 1st organic solvent and the boiling point of said 2nd organic solvent is not less than 50 **.

[Claim 8]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to any one of claims 1 to 7 including the end of ceramic powder it has the presentation as said end of ceramic powder it is contained in said ceramic paste with said substantially same ceramic slurry.

[Claim 9]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to any one of claims 1 to 8 which is dielectric ceramic powder both the end of ceramic powder it is contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively.

[Claim 10]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to claim 9 is an internal electrode arranged so that electric capacity may be formed while said internal-circuit-elements film is mutual and in which said lamination type ceramic electronic component is a laminated ceramic capacitor.

[Claim 11]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to any one of claims 1 to 8 which it is in the end of magnetic body ceramic powder both the end of ceramic powder it is contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively.

[Claim 12]A manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component according to claim 11 said whose internal-circuit-elements film is a coil conductor film prolonged in a coiled form and in which said lamination type ceramic electronic component is a laminated inductor.

[Claim 13]A lamination type ceramic electronic component obtained by the manufacturing method according to any one of claims 1 to 12.

[Claim 14]A manufacturing method of ceramic paste characterized by comprising the following. A primary dispersing process which carries out the distributed processing of the primary mixture which contains the end of ceramic powder, and the 1st organic solvent at least.

A secondary dispersing process which carries out the distributed processing of the secondary mixture which added an organic binder to said primary mixture which passed through said primary dispersing process at least.

A process which includes the 2nd organic solvent whose relative vapor rate is smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture.

A removal process which removes said 1st organic solvent selectively by heat-treating said secondary mixture after said secondary dispersing process.

[Claim 15] Ceramic paste obtained by the manufacturing method according to claim 14.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention]In this invention, it is related with a lamination type ceramic electronic component, a manufacturing method for the same, ceramic paste, and a manufacturing method for the same.

. Therefore, have the ceramic layer for level difference absorption formed with the negative pattern of an internal-circuit-elements membrane pattern in order to absorb the level difference resulting from the thickness of the internal-circuit-elements film especially formed between ceramic layers. It is related with a lamination type ceramic electronic component, a manufacturing method for the same, ceramic paste used in favor of forming the ceramic layer for level difference absorption, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]For example, when it is going to manufacture a lamination type ceramic electronic component like a laminated ceramic capacitor, two or more ceramic green sheets are prepared, and these ceramic green sheets are accumulated. On the specific ceramic green sheet, the conductor film for constituting a capacitor, resistance, an inductor, a barista, a filter, etc. and an internal-circuit-elements film like a resistor film are formed according to the function of a lamination type ceramic electronic component made profitably like.

[0003] Electronic equipment including mobile communications equipment in recent years, A

miniaturization and a weight saving progress, and in such electronic equipment, when a lamination type ceramic electronic component is used as a circuit element, a miniaturization and a weight saving are strongly required also from such a lamination type ceramic electronic component. For example, in the case of the laminated ceramic capacitor, the demand of a miniaturization and large-scale-izing is increasing.

[0004]When it is going to manufacture a laminated ceramic capacitor, typically, Mix dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent, and ceramic slurry is produced, This ceramic slurry on a base material like polyester film coated by silicone resin as a remover, etc., By fabricating so that a doctor blade method etc. may be applied, for example, it may become a with a number of thickness sheet shaped [10-micrometer], a ceramic green sheet is produced, it ranks second, and this ceramic green sheet is dried.

[0005]Next, the internal electrode as an internal-circuit-elements film is formed on a ceramic green sheet by having two or more patterns which separated the interval mutually on the principal surface of the ceramic green sheet mentioned above, and screen-stencil giving conductive paste, and drying this. Some ceramic green sheets 2 in which it was distributed over two or more places as mentioned above, and the internal electrode 1 was formed are shown to drawing 7 by the top view.

[0006]Next, after the ceramic green sheet 2 exfoliates from a base material and is cut by the suitable size, as a part is shown in <u>drawing 6</u>, The raw layered product 3 is produced by accumulating only predetermined number of sheets and accumulating further only number of sheets predetermined in the ceramic green sheet which does not form the internal electrode in

the upper and lower sides of this pile.

[0007] After this raw layered product 3 is pressed in a laminating direction, as shown in <u>drawing 8</u>, it is cut by the size which should serve as the layered product chip 4 for each laminated ceramic capacitor, and ranks second, After passing through a de binder process, a baking process is given and a laminated ceramic capacitor is completed by forming exterior electrodes eventually.

[0008]In such a laminated ceramic capacitor, in order to satisfy the demand to the miniaturization and large-scale-izing, it is necessary to attain increase of the number of laminations of the ceramic green sheet 2 and the internal electrode 1, and lamination of the ceramic green sheet 2.

[0009]However, between the portion in which the internal electrode 1 is located the more as a result of accumulation of each thickness of the internal electrode 1 the more above multilayering and lamination progress, and the portions which are not so, Or as the internal electrode 1 becomes more remarkable in a laminating direction in the difference of the thickness between the portion arranged comparatively and the portion which is not so, for example, it is shown in drawing 8, about the appearance of the obtained layered product chip 4, the modification that on the other hand the principal surface serves as convex will arise. [many]

[0010]In the portion in which the internal electrode 1 is not located if modification as shown in drawing 8 in the layered product chip 4 has arisen, or the portion in which only a small number of internal electrode 1 is arranged comparatively in the laminating direction, Since a comparatively big distortion is brought about in the case of [like a press operator] and the adhesion between the ceramic green sheets 2 is inferior, it is easy to generate structure defects, such as delamination and a minute crack, by the internal stress caused at the time of calcination. [0011]Modification of the layered product chip 4 as shown in drawing 8 may cause the result made to transform the internal electrode 1 undesirably, and a short defect may produce it by this.

[0012] Such inconvenience is the cause of reducing the reliability of a laminated ceramic capacitor.

[0013]In order to solve the above problems, as shown in <u>drawing 2</u>, to the field in which the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 is not formed, for example. Form the ceramic green layer 5 for level difference absorption, and by this ceramic green layer 5 for level difference absorption. Losing substantially the level difference by the thickness of the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 is indicated to JP,56-94719,A, JP,3-74820,A, JP,9-106925,A, etc., for example.

[0014] As mentioned above, by forming the ceramic green layer 5 for level difference absorption, Between the portion in which the internal electrode 1 is located when the raw layered product 3a is produced, as a part is shown in <u>drawing 1</u>, and the portions which are not so, Or as the difference of the thickness between the portion in which many internal electrodes 1 are arranged comparatively in the laminating direction, and the portion which is not so stops arising substantially and it is shown in <u>drawing 3</u>, in the obtained layered product chip 4a, it becomes difficult to produce undesirable modification as shown in <u>drawing 8</u>.

[0015]As a result, the reliability of the laminated ceramic capacitor which could make hard to produce problems, such as structure defects, such as delamination which was mentioned above, and a minute crack, and a short defect by modification of the internal electrode 1, and was obtained can be improved.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the ceramic green layer 5 for level difference absorption mentioned above has the same presentation as the case of the ceramic green sheet 2 and is formed by giving the ceramic paste containing dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent, For example, in order to form the ceramic green layer 5 for level difference absorption by printing etc. with high precision so that it may have thickness comparable as the internal electrode 1 of 2 micrometers or less in thickness, the dispersibility in the end of ceramic powder under SERAMMIKU paste should be excelled. [0017] In order to obtain ceramic paste by JP,3-74820,A in relation to this, distributed processing

with 3 rolls is indicated, but in distributed processing with such mere 3 rolls, it is difficult to acquire outstanding dispersibility which was mentioned above.

[0018]On the other hand, in JP,9-106925,A the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2, While producing by mixing dielectric ceramic powder, an organic binder, and the 1st low-boiling-point organic solvent and using this for shaping of the ceramic green sheet 2, By heating and replacing the 1st low-boiling-point organic solvent by the 2nd organic solvent of a high boiling point, after adding the 2nd organic solvent of a high boiling point and mixing from the boiling point of the 1st above-mentioned organic solvent to this ceramic slurry, Producing the ceramic paste for the ceramic green layer 5 for level difference absorption is indicated.

[0019] Therefore, in the ceramic paste obtained by [as having mentioned above], since at least 2 times of mixing processes are carried out, the dispersibility in the end of ceramic powder improves to some extent, but. According to these mixing processes, since each is carried out where an organic binder is included, the slurry at the time of mixing or the viscosity of a paste has a limit in having excelled the dispersibility in the end of ceramic powder with the distributed processing machine using media like a ball mill highly.

[0020] Thus, as ceramic paste used in order to form a very thin ceramic layer called the ceramic green layer 5 for level difference absorption which has thickness equivalent to the thickness of the internal electrode 1. The dispersibility outstanding about the end of ceramic powder it is contained there is required, and the demand to such outstanding dispersibility becomes so severe that the thickness of the internal electrode 1 becomes thin.

[0021] Even if it is when the dispersibility in the end of ceramic powder in the ceramic green layer 5 for level difference absorption is temporarily bad, may be able to cover the badness of dispersibility to some extent with the ceramic green sheet 2 piled up on it, but. If the thickness of the ceramic green sheet 2 becomes thin, the effect which covers dispersibility with such a ceramic green sheet 2 is hardly expectable.

[0022] From the above thing, higher dispersibility is needed about the end of ceramic powder in the ceramic green layer 5 for level difference absorption, so that a miniaturization and large-scale-izing of a laminated ceramic capacitor progress.

[0023] Since the distributed efficiency in the end of ceramic powder in a mixing process is raised, it is possible to make viscosity of ceramic paste low, but. Thus, if the addition of the low-boiling-point organic solvent mentioned above is increased in order to make viscosity low, in order to remove this low-boiling-point organic solvent after distributed processing, another problem of needing for a long time is encountered.

[0024] As mentioned above, although it explained in relation to the laminated ceramic capacitor, the same problem encounters also in other lamination type saying other than a laminated ceramic capacitor (for example, a laminated inductor) ceramic electronic components. [0025] Then, the purpose of this invention is to provide the lamination type ceramic electronic component obtained by the manufacturing method and this manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component which can solve a problem which was mentioned above.

[0026]Other purposes of this invention are to provide the ceramic paste obtained by the method of manufacturing ceramic paste suitable for forming a very thin ceramic green layer like the ceramic layer for level difference absorption mentioned above, and this manufacturing method. [0027]

[Means for Solving the Problem] This invention is first turned to a manufacturing method of a lamination type ceramic electronic component. In this manufacturing method, the following processes are carried out fundamentally.

[0028] First, ceramic slurry, conductive paste, and ceramic paste are prepared, respectively. [0029] Next, a ceramic green sheet obtained by fabricating ceramic slurry, An internal-circuit-elements film formed by giving conductive paste selectively so that a level difference by the thickness may be brought about on the principal surface of a ceramic green sheet, Two or more composite structures provided with a ceramic green layer for level difference absorption formed by giving ceramic paste to a field in which it is on the principal surface of a ceramic green sheet, and an internal-circuit-elements film is not formed so that a level difference by thickness of an

_

internal-circuit-elements film may be lost substantially are produced.

[0030]Next, a raw layered product is produced by accumulating a composite structure of these plurality.

[0031] And a raw layered product is calcinated.

[0032]In a manufacturing method of a lamination type ceramic electronic component provided with such a fundamental process, a process, i.e., a method of manufacturing ceramic paste, of preparing ceramic paste for forming a ceramic green layer for level difference absorption has the feature by this invention.

[0033]A primary dispersing process which carries out the distributed processing of the primary mixture which contains the end of ceramic powder, and the 1st organic solvent at least in this invention in order to manufacture ceramic paste, A secondary dispersing process which carries out the distributed processing of the secondary mixture which added an organic binder to a primary mixture which passed through a primary dispersing process at least is carried out. Here, the organic binder should note being added in a stage of a secondary dispersing process. [0034]In this invention, it is characterized by using the 2nd organic solvent whose relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent in addition to the 1st above-mentioned organic solvent. This 2nd organic solvent may be added in a stage of a secondary [further] dispersing process, being added in a stage of a primary dispersing process, even if are added in a stage of a primary dispersing process. That is, the 2nd organic solvent is included in a primary mixture and/or a secondary mixture. [0035]And a removal process which removes the 1st organic solvent selectively is eventually carried out by heat-treating a secondary mixture after a secondary dispersing process. [0036]As for a primary mixture, in a primary dispersing process included in a manufacturing

carried out by heat—treating a secondary mixture after a secondary dispersing process. [0036]As for a primary mixture, in a primary dispersing process included in a manufacturing method of ceramic paste mentioned above, it is preferred that an organic dispersing agent is included.

[0037]A relative vapor rate at 20 ** of the 1st organic solvent mentioned above is 100 or more, and, as for a relative vapor rate at 20 ** of the 2nd organic solvent, it is preferred that it is 50 or less.

[0038]In a manufacturing method of ceramic paste, it is after a secondary dispersing process and it is preferred that a process of filtering a secondary mixture before a removal process is carried out further.

[0039] By dissolving an organic binder in the 1st organic solvent and/or 2nd organic solvent in a manufacturing method of ceramic paste, A process of producing an organic vehicle, and a process of filtering an organic vehicle are carried out further, and, as for a secondary mixture, it is preferred that an organic binder added in the state of an organic vehicle which passed through a filtering step is included.

[0040] Although combination which becomes larger than the latter relative vapor rate as the 1st and 2nd organic solvents in the former relative vapor rate is chosen in a manufacturing method of ceramic paste, This is easily realizable if the former boiling point chooses combination which becomes lower than the latter boiling point in the usual case.

[0041]As for a difference of the boiling point of the 1st organic solvent, and the boiling point of the 2nd organic solvent, when choosing combination of the 1st and 2nd organic solvents according to a difference of the boiling point which was mentioned above, it is preferred that it is not less than 50 **.

[0042] As for ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet, in this invention, it is preferred to include the end of ceramic powder it has the substantially same presentation as the end of ceramic powder it is contained in ceramic paste for forming a ceramic green layer for level difference absorption.

[0043]In a specific embodiment of this invention, it is dielectric ceramic powder both the end of ceramic powder it is contained in ceramic slurry and ceramic paste, respectively. In this case, when an internal-circuit-elements film is an internal electrode arranged so that electric capacity may be formed while it is mutual, a laminated ceramic capacitor can be manufactured.

[0044]It is in other specific embodiments of this invention in the end of magnetic body ceramic

powder both the end of ceramic powder it is contained in ceramic slurry and ceramic paste,

-

respectively. In this case, a laminated inductor can be manufactured when an internal-circuitelements film is a coil conductor film prolonged in a coiled form.

[0045]This invention is turned also to a lamination type ceramic electronic component obtained again by a manufacturing method which was mentioned above.

[0046] This invention is turned also to ceramic paste obtained by a manufacturing method and this manufacturing method of ceramic paste which was mentioned above. [0047]

[Embodiment of the Invention]One embodiment of this invention is described about the manufacturing method of a laminated ceramic capacitor. The manufacturing method of the laminated ceramic capacitor by this embodiment can be explained referring to drawing 1 thru/or drawing 3 mentioned above.

[0048]In carrying out this embodiment, the ceramic paste for the conductive paste for the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2 and the internal electrode 1 and the ceramic green layer 5 for level difference absorption is prepared, respectively.

[0049] Above—mentioned ceramic slurry is produced by mixing dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and a comparatively low—boiling—point organic solvent. In order to obtain the ceramic green sheet 2 from this ceramic slurry, on a base material (not shown) like polyester film coated by silicone resin as a remover, etc., Ceramic slurry is fabricated by a doctor blade method etc., and, subsequently is dried. After desiccation, each thickness of the ceramic green sheet 2 shall be several micrometers.

[0050]On the principal surface of the above ceramic green sheets 2, after the internal electrode's 1 drying, it is formed with a thickness of about 1 micrometer, so that it may be distributed over two or more places. The internal electrode 1 gives conductive paste by screenstencil etc., and is formed by drying this, for example. This internal electrode 1 has predetermined thickness, respectively, therefore the level difference by this thickness is brought about on the ceramic green sheet 2.

[0051]Next, it is on the principal surface of the ceramic green sheet 2, and the ceramic green layer 5 for level difference absorption is formed in the field in which the internal electrode 1 is not formed so that the level difference by the thickness of the internal electrode 1 mentioned above may be lost substantially. The ceramic green layer 5 for level difference absorption is formed by having a negative pattern of the internal electrode 1 and giving the ceramic paste mentioned above by screen—stencil etc., and, subsequently is dried. The ceramic paste used here serves as the feature in this invention, and those details are later mentioned for it. [0052]After forming the ceramic green layer 5 for level difference absorption, it may be made have formed the ceramic green layer 5 for level difference absorption in the explanation mentioned above, after forming the internal electrode 1, but to form the internal electrode 1 conversely.

[0053]As mentioned above, the composite structure 6 in which the internal electrode 1 and the ceramic green layer 5 for level difference absorption were formed on the ceramic green sheet 2 as shown in drawing 2, More than one are prepared, and after these composite structures 6 exfoliate from a base material, they are cut by the suitable size, The raw layered product 3a as shows drawing 1 a part is produced by accumulating only predetermined number of sheets and accumulating the ceramic green sheet in which the internal electrode and the ceramic green layer for level difference absorption are not further formed in the upper and lower sides.

[0054]After this raw layered product 3a is pressed in a laminating direction, as shown in drawing 3, it is cut by the size which should serve as the layered product chip 4a for each laminated ceramic capacitor, and ranks second, After passing through a de binder process, a baking process is given and a multilayer capacitor is completed by forming exterior electrodes eventually.

[0055]As mentioned above, by forming the ceramic green layer 5 for level difference absorption, Between the portion in which the internal electrode 1 is located in the raw layered product 3a as a part is shown in <u>drawing 1</u>, and the portions which are not so, Or as the difference of the thickness between the portion in which many internal electrodes 1 are arranged comparatively in the laminating direction, and the portion which is not so stops arising substantially and it is

shown in <u>drawing 3</u>, in the layered product chip 4a, it becomes difficult to produce undesirable modification. As a result, the problem of a structure defect and short defects, such as delamination and a minute crack, can be made hard to produce in the obtained laminated ceramic capacitor.

[0056]In this invention, the method of manufacturing the ceramic paste for forming the ceramic green layer 5 for level difference absorption has the feature, and the dispersibility in the end of ceramic powder included in ceramic paste can be improved by adopting this characteristic manufacturing method.

[0057]Namely, the primary dispersing process which carries out the distributed processing of the primary mixture which contains the end of ceramic powder, and the 1st organic solvent at least in this invention in order to manufacture ceramic paste, The secondary dispersing process which carries out the distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder to the primary mixture which passed through this primary dispersing process at least is carried out.

[0058] Thus, since the organic binder is not yet added in a primary dispersing process, it is easy to make the distributed processing under hypoviscosity possible, therefore to improve the dispersibility in the end of ceramic powder. In this primary dispersing process, the air which is sticking to the surface in the end of ceramic powder is replaced by the 1st organic solvent, and while being able to change into the state where the end of ceramic powder was fully soaked in the 1st organic solvent, the state of aggregation in the end of ceramic powder can fully be cracked.

[0059]In a secondary dispersing process, maintaining the high dispersibility in the end of ceramic powder acquired by the primary dispersing process as mentioned above, an organic binder can be mixed enough and uniformly, and the further grinding effect in the end of ceramic powder can also be expected.

[0060]In this invention, the 2nd organic solvent whose relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent is also used in addition to the 1st above-mentioned organic solvent. The additional injection of this 2nd organic solvent may be carried out also in the stage of a secondary dispersing process, being added in the stage of a primary dispersing process, even if are added in the stage of a primary dispersing process, and added in the stage of a secondary dispersing process.

[0061] And the 1st organic solvent is eventually removed selectively by heat-treating a secondary mixture after a secondary dispersing process.

[0062] Thus, since removal of the 1st organic solvent is carried out after a secondary dispersing process, Also in the stage of a secondary dispersing process, while it is possible to make viscosity of a secondary mixture comparatively low, therefore being able to maintain distributed efficiency comparatively highly, the solubility of the organic binder added in the stage of a secondary dispersing process which was mentioned above can be improved.

[0063]As an organic solvent, the ceramic paste produced by making it above contains only the 2nd organic solvent substantially, even if the 1st organic solvent may remain slightly. Since the relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent, the 2nd organic solvent makes it possible to be able to hold down the drying rate of ceramic paste to below a predetermined value, for example, to apply screen-stencil satisfactorily.

[0064]In the primary dispersing process and secondary dispersing process which are carried out in this invention, distributed processing can be carried out, for example with the application of the usual distributed processing machine using media like a ball mill.

[0065]What is necessary is for some to be various and just to choose, respectively what is used as the thing used as the 1st organic solvent, and the 2nd organic solvent in consideration of the relative vapor rate of such an organic solvent in this invention, as an organic solvent used as the 1st organic solvent or 2nd organic solvent.

[0066] As an example of such an organic solvent, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Hydrocarbon, such as ketone, such as acetone, toluene, benzene, xylene, and normal hexane. Alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, and amyl alcohol, Ester species, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, diisopropyl keton, Ethyl Cellosolve, butyl

-

Cellosolve, Cellosolve acetate, methyl Cellosolve acetate, Butylcarbitol, cyclohexanol, pine oil, a dihydroterpineol, Chlorinated hydrocarbons, such as ketone, such as isophorone, a terpineol, the SHIPRO pyrene glycol, and dimethyl phthalate, ester species, hydrocarbon, alcohols, and a methylene chloride, and these mixtures are mentioned.

[0067] As the 1st organic solvent, the organic solvent in which a relative vapor rate becomes 150 or more still more preferably 100 or more is chosen more preferably. It is for finishing promptly removal of the 1st organic solvent in a removal process. A relative vapor rate is also called comparison vapor rate, and the relative vapor rate of the solvent made into an object when the vapor rate of the acetic acid normal butyl (126.5 ** of boiling points) at 25 ** is set to 100 is pointed out. The formula of a relative vapor rate is set to relative vapor rate =(evaporation time of acetic acid normal butyl)/(evaporation time of object solvent) x100, and evaporation time is measured with a weight method.

[0068]A relative vapor rate suitable for the 1st organic solvent as 100 or more organic solvents, for example, methyl ethyl ketone (relative vapor rate 465) and methyl isobutyl ketone (said — 145). acetone (said — 720), toluene (said — 195), and benzene (said — 500). methanol (said — 370), ethanol (said — 203), isopropanol (said — 205), ethyl acetate (said — 525), isobutyl acetate (said — 152), butyl acetate (said — 100), and these mixtures are mentioned. [0069]On the other hand, the organic solvent in which the relative vapor rate at 20 ** becomes 50 or less as the 2nd organic solvent is chosen more preferably. It is for making screen—stencil nature good.

[0070]A relative vapor rate suitable for the 2nd organic solvent as 50 or less organic solvent, for example, diisopropyl keton (relative vapor rate 49) and methyl Cellosolve acetate (said — 40). Cellosolve acetate (said — 24), butyl Cellosolve (said — 10), and cyclohexanol (less than said 10). Pine oil (less than said 10), a dihydroterpineol (less than said 10), Isophorone (less than said 10), a terpineol (less than said 10), the SHIPRO pyrene glycol (less than said 10), dimethyl phthalate (less than said 10), butylcarbitols (less than said 40), and these mixtures are mentioned.

[0071]It is [each selection of the 1st and 2nd organic solvents] easier in choosing the 1st and 2nd organic solvents, respectively, it to be also possible for for it not to be based on a relative vapor rate as mentioned above, but to be based on the boiling point, and to be rather based on the boiling point. If the former boiling point chooses the combination which becomes lower than the latter boiling point as the 1st and 2nd organic solvents when based on the boiling point, in most, combination as for which the former relative vapor rate becomes larger than the latter relative vapor rate can be selected.

[0072] About some of things quoted as an example of the organic solvent mentioned above, if each boiling point is shown in a parenthesis, Methyl ethyl ketone (79.6 **), methyl isobutyl ketone (118.0 **), Acetone (56.1 **), toluene (111.0 **), benzene (79.6 **), Methanol (64.5 **), ethanol (78.5 **), isopropanol (82.5 **), Ethyl acetate (77.1 **), isobutyl acetate (118.3 **), diisopropyl keton (143.5 **), Methyl Cellosolve acetate (143 **), Cellosolve acetate (156.2 **), Butyl Cellosolve (170.6 **), cyclohexanol (160 **), Although it becomes pine oil (195–225 **), a dihydroterpineol (210 **), isophorone (215.2 **), a terpineol (219.0 **), the SHIPRO pyrene glycol (231.8 **), and dimethyl phthalate (282.4 **), What is necessary is just to choose the 1st and 2nd organic solvents based on such the boiling point, respectively.

[0073]As for the difference of the boiling point of the 1st organic solvent, and the boiling point of the 2nd organic solvent, when choosing the combination of the 1st and 2nd organic solvents according to the difference of the boiling point which was mentioned above, it is preferred that it is not less than 50 **. In a removal process, it is for making easier alternative removal of only the 1st organic solvent by heat—treatment.

[0074]When screen-stencil nature is taken into consideration about the 2nd organic solvent of the high boiling point mentioned above, it is preferred to have the not less than 150 ** boiling point, and it is more preferred to have the boiling point which is about 200-250 **. When it is easy to dry ceramic paste, therefore it is easy to produce blinding of the mesh of a printing pattern in less than 150 ** and it exceeds another side and 250 **, it is for being hard to dry a printed film, therefore requiring for desiccation for a long time.

[0075]As an organic binder used in ceramic paste, what is dissolved in an organic solvent at a room temperature is good. As such an organic binder, for example A polyvinyl butyral, Polyacetals, such as polybutylbutyral, and poly(meta) acrylic ester. Modified cellulose, such as ethyl cellulose, alkyd, and vinylidene. There are polyether, epoxy resins, urethane resin, polyamide resin, polyamide resin, polyester resin, polysulphone resin, liquid crystal polymers, polyimidazole resin, and poly oxazoline resin.

[0076] The polyvinyl butyral illustrated above as an organic binder is obtained by condensation with polyvinyl alcohol and butylaldehyde, an acetyl group is less than 6 mol %, and a butyral group has% of a 62-82-mol low polymerization article, an inside polymerization article, and a high polymerization article. As for the polyvinyl butyral used as an organic binder in the ceramic paste concerning this invention, while the balance of the tough nature of dissolution viscosity and a dry paint film to the butyral group to an organic solvent is about 65 mol %, it is preferred that it is a polymerization article.

[0077] The addition of an organic binder is preferably chosen to 3 to 10% of the weight one to 20% of the weight to the end of ceramic powder.

[0078]As for a primary mixture, in the primary dispersing process mentioned above, it is preferred that an organic dispersing agent is included. That is, in a primary mixture, in the state where it diluted with the 1st organic solvent or 1st and 2nd organic solvents, if an organic dispersing agent is added, the dispersibility in the end of ceramic powder will improve more. [0079]Especially as an above-mentioned organic dispersing agent, as for a molecular weight, from a point of dispersibility, although not limited, it is preferred that it is 10,000 or less. an anionic system, a cation system, and the Nonion system — although any may be sufficient — polyacrylic acid and its ammonium salt. A polyacrylic ester copolymer, polyethylene oxide, polyoxyethylene alkyl amyl ether, Fatty acid diethanol AMAIDO, polyethyleneimine, polyoxypropylene monoallyl monobutyl ether, the copolymer of a maleic anhydride (and styrene), etc. are preferred.

[0080] The addition of an organic dispersing agent is preferably chosen to 0.5 to 2.0% of the weight 0.1 to 5% of the weight to the end of ceramic powder.

[0081]It is after a secondary dispersing process and it is preferred that the process of filtering a secondary mixture before a removal process is carried out further. This can remove a foreign matter, an aggregate in the end of ceramic powder, a non-melted object of an organic binder, etc. which may exist in ceramic paste, and ceramic paste with higher dispersibility can be obtained certainly. The effect of decreasing a pinhole in the ceramic layer brought about after calcination of the ceramic green layer 5 for level difference absorption which consists of ceramic paste is also expectable by air of a minute diameter which has adhered in the end of ceramic powder carrying out foam breaking by filtration, or being removed.

[0082]Or after producing an organic vehicle and filtering this organic vehicle by dissolving an organic binder in the 1st organic solvent and/or 2nd organic solvent, in a secondary mixture, an organic binder may be added in the state of the organic vehicle which passed through the filtering step.

[0083]Respectively, filtration of the two above modes may be repeated two or more times, and may combine filtration of two modes. Thus, the effect by filtration can be further heightened by repeating filtration two or more times, or combining filtration of two modes.

[0084] In order to use the filter which consists of plastics, such as a filter which consists of stainless steel or polypropylene, and fluororesin, in the filtering step mentioned above and to raise filtration velocity. The method which is compulsorily extruded with compressed gas, such as air and nitrogen gas, or has been attracted enough and carried out under decompression may be adopted.

[0085]It is preferred that it is what has the substantially same presentation as the end of ceramic powder it is contained in the ceramic slurry used in order to fabricate the ceramic green sheet 2 the end of ceramic powder it is contained in ceramic paste. It is for coinciding a degree of sintering between the ceramic green layer 5 for level difference absorption, and the ceramic green sheet 2.

[0086]I hear that it is the same that the main ingredients have the same presentation

-

substantially [****], and it is. For example, even if accessory constituents, such as a minute amount addition metal oxide and glass, differ, it can be said that it has the same presentation substantially. If the end of ceramic powder it is contained in the ceramic green sheet 2 is a thing of the range which satisfies X7R characteristic specified by the B weighting specified by JIS about the temperature characteristics of electric capacity, and EIA standard, The main ingredients are the same, and as long as it satisfies B weighting and X7R characteristic, the accessory constituent may also be different the end of ceramic powder it is contained in the ceramic paste for the ceramic green layer 5 for level difference absorption. [0087]It is for drawing 4 explaining the manufacturing method of the laminated inductor as other embodiments of this invention, It is a perspective view decomposing and showing the element which constitutes the raw layered product 13 prepared in order to obtain the layered product chip 12 which showed drawing 5 appearance with the perspective view, and with which the laminated inductor 11 manufactured by this manufacturing method is equipped. [0088] The raw layered product 13 is obtained two or more ceramic green sheets 14, 15, 16, and 17, --, by having 18 and 19 and laminating these ceramic green sheets 14-19. [0089]The ceramic green sheets 14-19 fabricate ceramic slurry including the end of magnetic body ceramic powder with a doctor blade method etc., and are obtained by drying. After desiccation, each thickness of the ceramic green sheets 14-19 shall be 10-30 micrometers. [0090]The coil conductor film and the ceramic green layer for level difference absorption which are prolonged in a coiled form are formed in the ceramic green sheets 15-18 located in the middle among the ceramic green sheets 14-19 so that it may explain in detail below. [0091]First, the coil conductor film 20 is formed on the ceramic green sheet 15. The coil conductor film 20 is formed so that the 1st end may reach even the edge of the ceramic green sheet 15. The beerhole conductor 21 is formed in the 2nd end of the coil conductor film 20. [0092]In order to form such the coil conductor film 20 and the beerhole conductor 21, For example, after forming the breakthrough for the beerhole conductor 21 in the ceramic green sheet 15 by methods, such as laser or punching, screen-stencil etc. give the conductive paste used as the coil conductor film 20 and the beerhole conductor 21, and drying is performed. [0093]It is on the principal surface of the ceramic green sheet 15, and the ceramic green layer 22 for level difference absorption is formed in the field in which the coil conductor film 20 is not formed so that the level difference by the thickness of the coil conductor film 20 mentioned above may be lost substantially. The ceramic green layer 22 for level difference absorption gives ceramic paste including the end of magnetic body ceramic powder it mentioned above, and it becomes the feature in this invention by screen-stencil etc., and is formed by drying. [0094] Next, on the ceramic green sheet 16, the coil conductor film 23, the beerhole conductor 24, and the ceramic green layer 25 for level difference absorption are formed by the method mentioned above and the same method. The 1st end of the coil conductor film 23 is connected to the 2nd end of the coil conductor film 20 via the beerhole conductor 21 mentioned above. The beerhole conductor 24 is formed in the 2nd end of the coil conductor film 23. [0095]Next, on the ceramic green sheet 17, the coil conductor film 26, the beerhole conductor 27, and the ceramic green layer 28 for level difference absorption are formed similarly. The 1st end of the coil conductor film 26 is connected to the 2nd end of the coil conductor film 23 via the beerhole conductor 24 mentioned above. The beerhole conductor 27 is formed in the 2nd end of the coil conductor film 26.

[0096]Lamination of the ceramic green sheets 16 and 17 mentioned above is repeated two or more times if needed.

[0097]Next, on the ceramic green sheet 18, the coil conductor film 29 and the ceramic green layer 30 for level difference absorption are formed. The 1st end of the coil conductor film 29 is connected to the 2nd end of the coil conductor film 26 via the beerhole conductor 27 mentioned above. The coil conductor film 29 is formed so that the 2nd end may reach even the edge of the ceramic green sheet 18.

[0098]Each thickness of the coil conductor films 20, 23, 26, and 29 mentioned above shall be about 30 micrometers after desiccation.

[0099]In the raw layered product 13 produced by laminating two or more composite structures

which contain such ceramic green sheets 14–19, respectively, The coil conductor of two or more turns is formed as a whole by connecting two or more coil conductor films 20, 23, 26, and 29 respectively prolonged in a coiled form one by one via the beerhole conductors 21, 24, and 27. [0100]By calcinating the raw layered product 13, the layered product chip 12 for the laminated inductor 11 shown in drawing 5 is obtained. Although the raw layered product 13 is illustrated as a thing for obtaining the one layered product chip 12 by drawing 4, it is produced as a thing for obtaining two or more layered product chips, and it may be made to take out two or more layered product chips by cutting this.

[0101]Subsequently, as shown in drawing 5, the exterior electrodes 30 and 31 are formed in each end in which the layered product chip 12 carries out for relativity, and the laminated inductor 11 is completed by it so that it may be connected to the 1st end of the coil conductor film 20 and the 2nd end of the coil conductor film 29 which were mentioned above, respectively.
[0102]In the laminated inductor 11 explained with reference to the laminated ceramic capacitor explained with reference to drawing 1 thru/or drawing 3 or drawing 4, and drawing 5, As the end of ceramic powder it is contained in the ceramic green sheet 2, 14–19, the ceramic green layer 5 for level difference absorption, or 22, 25, 28 and 30, Typically, the end of non-oxide stock ceramic powder, such as silicon carbide, silicon nitride, and sialon, is mentioned in the end of oxide stock ceramic powder, such as alumina, zirconia, magnesia, titanium oxide, barium titanate, lead zirconate titanate, and ferrite manganese. As a powder grain size, an average of 5 micrometers or less of things of a 1-micrometer globular form or the letter of grinding are used more preferably.

[0103]When the content of the alkali metal oxide contained as an impurity uses 0.1 or less % of the weight of barium titanate as the end of ceramic powder, following metallic oxides and glass components may be made to contain as a minor constituent to this end of ceramic powder. [0104]As a metallic oxide, there is an oxidation terbium, oxidation dysprosium, holmium oxide, erbium oxide, ytterbium oxide, manganese oxide, cobalt oxide, nickel oxide, or magnesium oxide. [0105]As a glass component, Li₂-(SiTi) O₂-MO. (-- however, MO -- aluminum₂O₃ or ZrO₂). SiO₂-TiO₂-MO (however, MO) [BaO and] CaO, SrO, MgO, ZnO or MnO, Li₂O-B₂O₃-(SiTi) O₂+MO. (however, MO has aluminum₂O₃ or ZrO₂), B₂O₃-aluminum₂O₃-MO (however, MO BaO, CaO, SrO, or MgO), or SiO₂.

[0106]In the laminated inductor 11 explained with reference to the laminated ceramic capacitor explained with reference to <u>drawing 1</u> thru/or <u>drawing 3</u> or <u>drawing 4</u>, and <u>drawing 5</u>, As conductive paste for the internal electrode 1 or the coil conductor films 20, 23, 26, and 29, the beerhole conductors 21 and 24, and formation of 27 used, the following can be used, for example.

[0107]As conductive paste used in a laminated ceramic capacitor, 0.02 micrometer – 3 micrometers of mean particle diameter are 0.05–0.5 micrometer preferably, Ag/Pd this powder including conductive powder, nickel metal powder, or copper metal powder etc. which consists of 60 % of the weight/40 % of the weight – 10 % of the weight/90 % of the weight of alloys 100 weight sections, An organic binder Two to 20 weight section (preferably five to 10 weight section), and Ag as a sintering depressant, Metal resinate, such as Au, Pt, Ti, Si, nickel, or Cu, by metal conversion About 0.1 to 3 weight section (preferably 0.5 to 1 weight section), After kneading about 35 weight sections for an organic solvent with 3 rolls, the conductive paste obtained by adding the same or another organic solvent further, and performing viscosity control can be used.

[0108]As conductive paste used in the laminated inductor 11, This powder receives 100 weight sections including the conductive powder in which Ag/Pd consists of 80 % of the weight/20 % of the weight – 100 % of the weight/0 % of the weight of alloys, or Ag, After kneading the same organic binder as a case, sintering depressant, and organic solvent of the conductive paste for the laminated ceramic capacitor mentioned above with 3 rolls by the same ratio, The conductive paste obtained by adding the same or another organic solvent further, and performing viscosity control can be used.

[0109]Below, this invention is more concretely explained based on the example of an experiment.

[0110]

[The example 1 of an experiment] The example 1 of an experiment is related with a laminated ceramic capacitor, and in manufacture of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption, it is carried out in order to check the effect by having adopted the primary dispersing process and secondary dispersing process as a feature of this invention.

[0111](Preparation in the end of ceramic powder) Drying desiccation was carried out after carrying out weighing of barium carbonate (BaCO₃) and the titanium oxide (TiO₂) first so that it may become a mole ratio of 1:1, and carrying out wet blending using a ball mill. Subsequently, after carrying out temporary quenching at the temperature of 1000 ** for 2 hours, dielectric ceramic powder was obtained by grinding.

[0112](Preparation of ceramic slurry, and production of a ceramic green sheet) In the end of ceramic powder it prepared previously 100 weight sections, With polyvinyl-butyral (inside polymerization article) 7 weight section, as a plasticizer DOP(dioctyl phthalate)3 weight section, Methyl-ethyl-ketone 30 weight section, ethanol 20 weight section, and toluene 20 weight section were supplied to the ball mill with product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter, wet blending was performed for 20 hours, and ceramic slurry was obtained.

[0113]And to this ceramic slurry, the doctor blade method was applied and the 3 micrometers (the thickness after calcination is 2 micrometers)—thick ceramic green sheet was fabricated. Desiccation is 80 ** and was performed for 5 minutes.

[0114](Preparation of conductive paste) Metal powder 100 weight section of Ag/Pd=30/70, After kneading ethyl cellulose 4 weight section, the amount part of alkyd-resin duplexs, Ag metal resinate 3 weight section (17.5 weight sections as Ag), and butylcarbitol acetate 35 weight section with 3 rolls, terpineol 35 weight section was added and viscosity control was performed. [0115](Preparation of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption)

- Sample 1 - Dielectric-ceramic-powder 100 weight section prepared previously, methyl-ethyl-ketone (relative vapor rate 465) 70 weight section, and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0116]Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0117]— Sample 2 — Dielectric-ceramic-powder 100 weight section prepared previously, methylethyleketone 70 weight section, terpineol 30 weight section, and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol 10 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0118] Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0119]— Sample 3 — Dielectric-ceramic-powder 100 weight section prepared previously and methyl-ethyl-ketone 70 weight section, Polyacrylic acid quarternary-ammonium-salt dispersing agent (weight average molecular weight 1000) 0.5 weight section and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was

performed for 16 hours. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol 10 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0120]Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0121] Sample 4 – After mixing dielectric-ceramic-powder 100 weight section prepared previously, terpineol 40 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section with an automatic mortar, it kneaded well with 3 rolls and ceramic paste was obtained.

[0122](Production of a laminated ceramic capacitor) In order to form an internal electrode on the principal surface of the ceramic green sheet prepared previously, conductive paste was screenstenciled and it dried for 10 minutes at 80 **. The size, the shape, and the position of the internal electrode were set up suit the layered product chip obtained at a next process. Next, in order to form the ceramic green layer for level difference absorption on the principal surface of a ceramic green sheet, each ceramic paste concerning the samples 1 thru/or 4 was screenstenciled, and it dried for 10 minutes at 80 **. It was made for each thickness of an internal electrode and the ceramic green layer for level difference absorption to be set to 1 micrometer (the thickness after calcination is 0.5 micrometer) after desiccation.

[0123]Next, the ceramic green sheet of 200 sheets which forms the internal electrode and the ceramic green layer for level difference absorption as mentioned above, It put so that it might put with the ceramic green sheet of several ten sheets in which the internal electrode etc. are not given, and the raw layered product was produced, and heat pressing of this layered product was carried out according to the pressurizing condition of 1000 kg/cm² at 80 **.

[0124]Next, two or more layered product chips were obtained by cutting an above-mentioned raw layered product with the cutting edge so that it might become a size with a 3.2 mm[in length] x1.6-mmx thickness of 1.6 mm after calcination. [in width]

[0125]Next, zirconia powder aligned two or more above—mentioned layered product chips on the setter for the calcination by which the low volume spray was carried out, carried out temperature up over 24 hours from a room temperature to 250 **, and removed the organic binder. Next, the layered product chip was supplied to the firing furnace, and it calcinated by the profile of about 20 hours at a maximum of 1300 **.

[0126]Next, after supplying the obtained sintered compact chip to a barrel and performing end polishing, exterior electrodes were provided in the both ends of the sintered compact, and the laminated ceramic capacitor used as a sample was completed.

[0127](Evaluation of the characteristic) The various characteristics were evaluated about the ceramic paste and the laminated ceramic capacitor concerning the samples 1 thru/or 4 mentioned above. The result is shown in Table 1.
[0128]

[Table 1]

試料番号	1	2	3	4
固形分(wt%)	65	64	66	67
粘度(Pa·s)	9	8	10	12
分散度	0	0	-0.2	0.3
印刷厚み(μm)	4	4	3	5
Ra(µm)	0.5	0.5	0.3	1.5
構造欠陥不良率(%)	2	3	0	80

[0129] Characterization in Table 1 was performed as follows.

[0130]"Solid content": About 1 g of ceramic paste was weighed precisely, and it computed in heat convection type oven from the weight after neglecting it at 150 ** for 3 hours.

[0131]"Viscosity": 2.5-rpm rotation was given and measured [in / using the Tokyo Keiki E type

viscosity meter / for the viscosity of ceramic paste / 20 **].

[0132]"Degree of dispersion": It computed from the particle size distribution acquired by measuring the particle size distribution in the end of ceramic powder using an optical diffraction type size distribution measuring device. That is, the end of ceramic powder it prepared previously was underwater distributed using the ultrasonic homogenizer, the ultrasonic wave was impressed till the place where a grain size does not become small any more, the grain size of D90 at that time was recorded, and this was made into the marginal grain size. On the other hand, ceramic paste was diluted in ethanol, the grain size of D90 of particle size distribution was recorded, and this was made into the grain size of a paste. And the degree of dispersion was computed based on the formula of degree—of—dispersion =(grain size / marginal grain size of paste)—1. This degree of dispersion shows that dispersibility is so good that a value is [zero] near if a numerical value is +, and shows that dispersibility is so good that an absolute value is large if a numerical value is -.

[0133]By using the 50-micrometer-thick screen made from stainless steel by 400 meshes on a "printing thickness":96% alumina substrate, printing at emulsion 20 micrometers in thickness, and drying for 10 minutes at 80 **, forming the printed film for evaluation — the thickness — a ratio — it asked from the measurement result by the laser surface roughness meter of a contact process.

[0134]"Ra(surface roughness)": — the value which equalized the absolute value of the deviation of the center line and roughness curve which formed the same printed film for evaluation as the case of the above "printing thickness", and equalized the surface roughness Ra, i.e., a wave, — a ratio — it asked from the measurement result by the laser surface roughness meter of a contact process.

[0135]"Structure-defect defective fraction": When abnormalities were seen by the visual examination of the sintered compact chip for the obtained laminated ceramic capacitor, and the inspection by an acoustic microscope, the internal structure defect was checked by polish and (sintered compact chip number with structure defect)/(total of a sintered compact chip) was made into the structure defect defective fraction.

[0136]If Table 1 is referred to, according to the samples 1-3 which adopted the primary dispersing process and the secondary dispersing process, and added the organic binder in the secondary dispersing process. It turns out that the result of could acquire the outstanding dispersibility compared with the sample 4 which did not perform such a thing, and having excelled also in each item of printing thickness, surface roughness, and a structure defect defective fraction is shown.

[0137]

[The example 2 of an experiment] Like the above-mentioned example 1 of an experiment, although related with a laminated ceramic capacitor, in manufacture of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption, the example 2 of an experiment is carried out in order to check the effect by having added the filtering step.

[0138]Except for the preliminary process of the ceramic paste for the following ceramic green layers for level difference absorption, the same process as the example 1 of an experiment mentioned above was carried out, and the laminated ceramic capacitor was produced. [0139](Preparation of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption)

- The ceramic slurry mixture pass the same operation as the case of the sample 1 in the example 1 of a sample 5-experiment was absolutely filtered under application of pressure with the filter of 20 micrometers (a not less than 10-micrometer thing is removable with the probability of 99.7%) of filtration.

[0140]Then, through the same operation as the case of the sample 1 in the example 1 of an experiment, the above-mentioned ceramic slurry mixture was processed and ceramic paste was obtained.

[0141] - After filtration with the filter of 20 micrometers of absolute filtration which was carried out in the case of the sample 6-above-mentioned sample 5, further absolutely, except for having filtered under application of pressure, the same operation as the case of the sample 5 was

carried out, and ceramic paste was obtained with the filter of 1 micrometer of filtration. [0142]— Terpineol 40 weight section of 220 ** of sample 7-boiling points, methyl-ethyl-ketone 10 weight section, and ethyl cellulose resin 5 weight section by mixing with a planetary mixer, The organic vehicle made to dissolve ethyl cellulose resin in a terpineol and methyl ethyl ketone was produced, and what filtered this organic vehicle under application of pressure with the filter of 20 micrometers of filtration absolutely was prepared.

[0143]On the other hand, dielectric-ceramic-powder 100 weight section prepared previously, methyl-ethyl-ketone 60 weight section, and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. [0144]Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding the organic vehicle after the filtration beforehand prepared for the same pot as mentioned above, and mixing further for 16 hours.

[0145] Then, through the same operation as the case of the sample 1 in the example 1 of an experiment, the above-mentioned ceramic slurry mixture was processed and ceramic paste was obtained.

[0146]— After filtration with the filter of 20 micrometers of absolute filtration which was carried out in the case of the sample 8-above-mentioned sample 7, further absolutely, except for having filtered under application of pressure, the same operation as the case of the sample 7 was carried out, and ceramic paste was obtained with the filter of 1 micrometer of filtration.
[0147]— Ceramic paste was obtained by adding to the operation which was carried out in the case of the sample 9-sample 7, and filtering further the ceramic slurry mixture which was carried out in the case of the sample 5.

[0148] About the ceramic paste and the laminated ceramic capacitor concerning the samples 5 thru/or 9 mentioned above, the result of having evaluated the various characteristics is shown in Table 2.

[0149]

[Table 2]

試料番号	5	6	7	8	9
固形分(wt%)	66	67	66	67	68
粘度(Pa·s)	10	12	15	14	16
分散度	-0.1	-0.2	0	0	-0.3
印刷厚み(µm)	3	2	3	2	2
Ra(µm)	0.4	0.3	0.5	0.5	0.2
構造欠陥不良率(%)	1.5	1	1.5	1	0

[0150] The characterization method in Table 2 is the same as that of the case of Table 1. [0151] Since the samples 5 in Table 2 differ in that the ceramic slurry mixture is filtered as compared with the sample 1 in Table 1, if the sample 5 is compared with the sample 1, they can check the effect by filtration. That is, according to the sample 5, the result of could acquire the more outstanding dispersibility compared with the sample 1, and having excelled also in each item of printing thickness, surface roughness, and a structure defect defective fraction is shown.

[0152]In Table 2, comparison with the sample 5 and the sample 6, comparison with the sample 7 and the sample 8, Or when comparison with the sample 5 or 7 and the sample 9 is performed, respectively, by performing this two or more times, or combining filtration of a different mode about a filtering step, shows that the effect by filtration can be heightened further.
[0153]

[The example 3 of an experiment] Like the above-mentioned examples 1 and 2 of an experiment, although the example 3 of an experiment is related with a laminated ceramic capacitor, It carries out in order to check the range with a preferred relative vapor rate about each of the 1st and 2nd organic solvents used in manufacture of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption.

[0154]The same process as the example 1 of an experiment which is indicated below and which was mentioned above except for the preliminary process of the ceramic paste for the ceramic

green layer for level difference absorption was carried out, and the laminated ceramic capacitor was produced.

[0155](Preparation of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption)

- As compared with the sample 1 in the example 1 of a sample 10-experiment, the relative vapor rate produced ceramic paste through the same operation as the case of the sample 1 except for having used the acetic acid normal butyl of 100 as the 1st organic solvent.

[0156] As compared with the sample 1 in the example 1 of a sample 11-experiment, the relative vapor rate produced ceramic paste through the same operation as the case of the sample 1 except for having used acetone of 720 as the 1st organic solvent.

[0157] - As compared with the sample 1 in the example 1 of a sample 12-experiment, the relative vapor rate produced ceramic paste through the same operation as the case of the sample 1 except for having used isobutyl alcohol of 83 as the 1st organic solvent.

[0158]— As compared with the sample 1 in the example 1 of a sample 13-experiment as the 1st organic solvent, The relative vapor rate produced ceramic paste through the same operation as the case of the sample 1 except for the relative vapor rate having used methyl Cellosolve of 55 as the 2nd organic solvent, using methanol of 370.

[0159] The result of having evaluated the kind and the various characteristics of the 1st and 2nd used organic solvents about the ceramic paste and the laminated ceramic capacitor concerning the samples 10 thru/or 13 mentioned above is shown in Table 3.
[0160]

[Table 3]

試料番号	10	11	12	13
第1の有機溶剤	酢酸ノルマルブチル	アセトン	イソフ・チルアルコール	メタノール
(相対蒸発速度)	(100)	(720)	(83)	(370)
第2の有機溶剤	テルビネオール	テルビネオール	テルピネオール	メチルセルソルブ
(相対蒸免速度)	(10以下)	(10以下)	(10以下)	(55)
蒸発時間(Hr)	2	1	4	蒸発がいつまでも
Weschalld(LIL)				止まらない
固形分(wt%)	70	67	66	
粘度(Pa·s)	15	9	10	
分散度	0.2	0	0.4	_
Ra(µm)	0.7	0.5	1.0	_
構造欠陥不良率(%)	3	2	10	_

[0161]In Table 3, "evaporation time" shows time until an organic solvent (usually the 1st organic solvent) stops evaporating from the distillation-under-reduced-pressure start time. The valuation method about the characteristic of others in Table 3 is the same as that of the case of Table 1.

[0162] According to the samples 10 and 11 for which 50 or less thing was used for the relative vapor rate as the 2nd organic solvent with reference to Table 3 using 100 or more things as the 1st organic solvent, a relative vapor rate. While being able to finish evaporation of the 1st organic solvent promptly, a desirable result can be obtained also in respect of dispersibility, surface roughness, and a structure defect defective fraction.

[0163]On the other hand, although the relative vapor rate of the 2nd organic solvent is 50 or less, In the sample 12 which is less than 100, the relative vapor rate of the 1st organic solvent cannot evaporate the 1st organic solvent promptly, and is inferior also in the point of dispersibility, surface roughness, and a structure defect defective fraction compared with the samples 10 and 11.

[0164] Although the relative vapor rate of the 1st organic solvent is 100 or more, The relative vapor rate of the 2nd organic solvent in the sample 13 exceeding 50. In order that desiccation of ceramic paste may progress while the evaporation about the 2nd organic solvent continues for a long time, for example, screen-stenciling, blinding of a screen etc. are produced and it becomes difficult to attain good screen-stencil.

[0165]

[The example 4 of an experiment] The example 4 of an experiment is related with a laminated inductor, and in manufacture of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption, it is carried out in order to check the effect by having adopted the primary dispersing process and secondary dispersing process as a feature of this invention. [0166](Preparation in the end of ceramic powder) Drying desiccation was carried out after ferric oxide carried out weighing so that a 49.0-mol zinc oxide will be 29.0-mol %, nickel oxide will be 14.0-mol % and copper oxide may be 8.0-mol %, and it carried out wet blending using a ball mill. Subsequently, after carrying out temporary quenching at 750 ** for 1 hour, the end of magnetic body ceramic powder was obtained by grinding.

[0167](Preparation of ceramic slurry, and production of a ceramic green sheet) In the end of magnetic body ceramic powder it prepared previously 100 weight sections, With polyvinyl-butyral (inside polymerization article) 7 weight section, as a plasticizer DOP(dioctyl phthalate)3 weight section, Methyl-ethyl-ketone 30 weight section, ethanol 20 weight section, and toluene 20 weight section were supplied to the ball mill with product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter, wet blending was performed for 20 hours, and ceramic slurry was obtained.

[0168]And to this ceramic slurry, the doctor blade method was applied and the 20 micrometers (the thickness after calcination is 15 micrometers)-thick ceramic green sheet was fabricated. Desiccation is 80 ** and was performed for 5 minutes.

[0169](Preparation of conductive paste) Metal powder 100 weight section of Ag/Pd=70/30, After kneading ethyl cellulose 4 weight section, the amount part of alkyd-resin duplexs, Ag metal resinate 3 weight section (17.5 weight sections as Ag), and butylcarbitol acetate 35 weight section with 3 rolls, terpineol 35 weight section was added and viscosity control was performed. [0170](Preparation of the ceramic paste for the ceramic green layer for level difference absorption)

- Sample 14 - 100 weight sections, methyl-ethyl-ketone (relative vapor rate 465) 70 weight section, and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours in the end of magnetic body ceramic powder it prepared previously. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0171]Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0172] Sample 15 – 100 weight sections, methyl-ethyl-ketone 70 weight section, terpineol 30 weight section, and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours in the end of magnetic body ceramic powder it prepared previously. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol 10 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0173] Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0174]— Sample 16 — In the end of magnetic body ceramic powder it prepared previously 100 weight sections and methyl—ethyl—ketone 70 weight section, Polyacrylic acid quarternary—ammonium—salt dispersing agent (weight average molecular weight 1000) 0.5 weight section and product ball made from zirconia 600 weight section 1 mm in diameter were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, the ceramic slurry mixture was obtained by adding terpineol 10 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5

weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.

[0175]Subsequently, by being under hot bath at 60 **, and carrying out distillation under reduced pressure of the above-mentioned ceramic slurry mixture by an evaporator for 2 hours, methyl ethyl ketone was removed thoroughly and ceramic paste was obtained. Subsequently, the sake [for viscosity control], terpineol 10-20 weight-section addition was carried out, and the automatic mortar distributed and adjusted.

[0176]— Sample 17 — After mixing 100 weight sections, terpineol 40 weight section of 220 ** of boiling points, and ethyl cellulose resin 5 weight section with an automatic mortar, it kneaded well with 3 rolls and ceramic paste was obtained in the end of magnetic body ceramic powder it prepared previously.

[0177](Production of a laminated inductor) So that the coil conductor prolonged in a coiled form after lamination of two or more magnetic body ceramic green sheets can be formed, While forming the breakthrough for a beerhole conductor in the position of the magnetic body ceramic green sheet prepared previously, In order to form a beerhole conductor in a coil conductor film and a breakthrough on the principal surface of a magnetic body ceramic green sheet, conductive paste was screen-stenciled and it dried for 10 minutes at 80 **. Next, in order to form the magnetic body ceramic green layer for level difference absorption on a magnetic body ceramic green sheet, each magnetic body ceramic paste concerning the samples 14 thru/or 17 was screen-stenciled, and it dried for 10 minutes at 80 **. It was made for each thickness of a coil conductor film and the magnetic body ceramic green layer for level difference absorption to be set to 30 micrometers (the thickness after calcination is 20 micrometers) after desiccation. [0178] Next, while piling up the magnetic body ceramic green sheet of 11 sheets which forms the coil conductor film, the beerhole conductor, and the ceramic green layer for level difference absorption as mentioned above so that a coil conductor may be formed, The magnetic body ceramic green sheet which does not form the coil conductor film etc. in those upper and lower sides was piled up, the raw layered product was produced, and heat pressing of this layered product was carried out under the application of pressure of 1000 kg/cm² at 80 **. [0179]Next, two or more layered product chips were obtained by cutting an above-mentioned raw layered product with the cutting edge so that it might become a size with a 3.2 mm[in length] x1.6-mmx thickness of 1.6 mm after calcination. [in width] [0180]Next, after removing an organic binder by heating an above-mentioned layered product chip at 400 ** for 2 hours, calcination for 90 minutes was performed at 900 **. [0181] Next, after supplying the obtained sintered compact chip to a barrel and performing end polishing, the main ingredients provided the exterior electrodes which are silver in the both ends of the sintered compact, and the chip shape laminated inductor used as a sample was completed.

[0182](Evaluation of the characteristic) About the ceramic paste and the laminated inductor concerning the samples 14 thru/or 17 mentioned above, the result of having evaluated the various characteristics is shown in Table 4.
[0183]

[Table 4]

試料番号	14	15	16	17
固形分(wt%)	72	73	72	73
粘度(Pa·s)	15	14	17	18
分散度	0	0	-0.3	0.2
印刷厚み(μm)	20	21	19	19
Ra(μm)	0.5	0.5	0.2	1.6
構造欠陥不良率(%)	1	1	0	50

[0184] The characterization method in Table 4 is the same as that of the case of Table 1. [0185] According to the samples 14-16 which adopted the primary dispersing process and the secondary dispersing process, and added the organic binder in the secondary dispersing process like [if Table 4 is referred to] the case of the example 1 of an experiment shown in Table 1. It turns out that the result of could acquire the outstanding dispersibility compared with the sample

•

17 which did not perform such a thing, and having excelled also in each item of printing thickness, surface roughness, and a structure defect defective fraction is shown. [0186]As mentioned above, although the case where dielectric ceramic powder or the end of magnetic body ceramic powder was used was explained as the end of ceramic powder it is contained in the ceramic paste concerning this invention, In this invention, it is not influenced by the electrical property in the end of ceramic powder used, and even if it uses [therefore] the end of end of insulator ceramic powder, or piezo electric crystal ceramic powder, etc., for example, the ceramic paste which can expect the same effect can be obtained. [0187]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the primary dispersing process which carries out the distributed processing of the primary mixture which contains the end of ceramic powder, and the 1st organic solvent at least in manufacturing ceramic paste according to this invention, The secondary dispersing process which carries out the distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder to the primary mixture which passed through the primary dispersing process at least, By heat—treating a secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent whose relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent in a primary mixture and/or a secondary mixture, and a secondary dispersing process, Since the removal process which removes the 1st organic solvent selectively was carried out, the dispersibility in the end of ceramic powder included in ceramic paste should be excelled. Therefore, when it must have high pattern accuracy and a very thin ceramic green layer must be formed, such ceramic paste can be used advantageously.

[0188] Therefore, in [according to this invention] a lamination type ceramic electronic component, In order to form the ceramic green layer for level difference absorption in the field in which it is on the principal surface of a ceramic green sheet, and an internal-circuit-elements film is not formed so that the level difference by the thickness of an internal-circuit-elements film may be lost substantially, By using the above ceramic paste, a lamination type ceramic electronic component with high reliability without structure defects, such as a crack and delamination, is realizable.

[0189]It becomes possible according to this invention to fully satisfy the demand of the miniaturization of a lamination type ceramic electronic component, and a weight saving, When a miniaturization and large-scale-izing of a laminated ceramic capacitor can be advantageously attained when this invention is applied to a laminated inductor, miniaturization of a laminated inductor and high inductance-ization can be attained advantageously.

[0190]In the primary dispersing process mentioned above, if it is made to include an organic dispersing agent in a primary mixture, the dispersibility in the end of ceramic powder can be raised more.

[0191]If the relative vapor rate at 20 ** of the 1st organic solvent mentioned above is made or more into 100 and the relative vapor rate at 20 ** of the 2nd organic solvent is made or less into 50, While being able to finish promptly removal of the 1st organic solvent in a removal process, screen-stencil nature can be made good.

[0192]By carrying out further the process of being after a secondary dispersing process and filtering a secondary mixture before a removal process, or dissolving an organic binder in the 1st organic solvent and/or 2nd organic solvent, If it is made to make it contain in a secondary mixture after producing an organic vehicle and filtering this organic vehicle, A foreign matter, an aggregate in the end of ceramic powder, a non-melted object of an organic binder, etc. which may exist in ceramic paste can be removed, and ceramic paste with higher dispersibility can be obtained certainly. The effect of decreasing a pinhole in the ceramic layer after calcination is also expectable.

[0193]If the former boiling point chooses the combination which becomes lower than the latter boiling point in order to choose combination as for which the former relative vapor rate becomes larger than the latter relative vapor rate as the 1st and 2nd organic solvents, selection of the 1st and 2nd organic solvents will become easy.

[0194]When choosing the combination of the 1st and 2nd organic solvents according to the

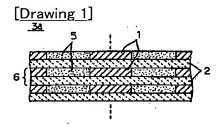
difference of the boiling point which was mentioned above, the difference of the boiling point of the 1st organic solvent, and the boiling point of the 2nd organic solvent by considering it as not less than 50 **, In a removal process, alternative removal of only the 1st organic solvent by heat-treatment can be made easier.

[0195]In the manufacturing method of the lamination type ceramic electronic component concerning this invention, The ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet, If it is made to include the end of ceramic powder it has the substantially same presentation as the end of ceramic powder it is contained in the ceramic paste for forming the ceramic green layer for level difference absorption, The degree of sintering of a ceramic green sheet and the ceramic green layer for level difference absorption can be coincided, and generating of the crack by the disagreement of such a degree of sintering or delamination can be prevented.

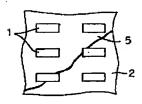
[Translation done.]

- * NOTICES *
- JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

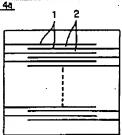
DRAWINGS



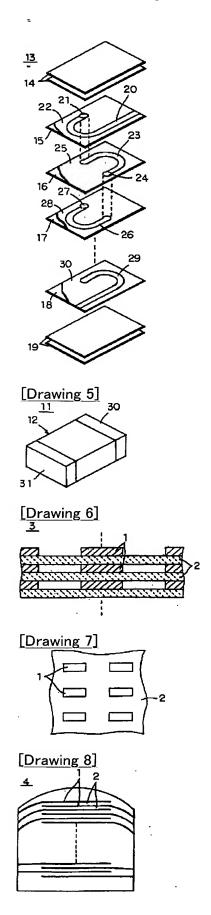




[Drawing 3]



[Drawing 4]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-237140 (P2001-237140A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

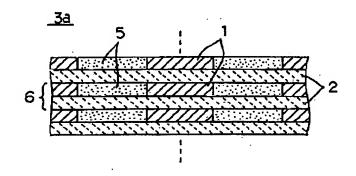
(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコート*(参考)
H01G 4/12	364	H01G 4/12	364
	3 4 9		3 4 9
B 2 8 C 1/16		B 2 8 C 1/16	
7/02		7/02	
C O 4 B 35/495		H01F 17/00	D
·	審査請求		(全 17 頁) 最終頁に続く
(21)出顧番号	特願2000-319521(P2000-319521)	(71)出願人 000006231 株式会社村田	製作所
(22) 出顧日	平成12年10月19日 (2000. 10. 19)		市天神二 「目26番10号
(31)優先権主張番号	特願平11-352634	(72)発明者 宮崎 信	市天神二丁目26番10号 株式
(32)優先日	平成11年12月13日(1999, 12, 13)	会社村田製作	
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 田中 覚	
		京都府長岡京	市天神二丁目26番10号 株式
		会社村田製作 (74)代理人 100085143	

(54) 【発明の名称】 積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 そこに含まれるセラミック粉末の分散性が高められたセラミックペーストを提供する。

【解決手段】 セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とを実施する。1次混合物および/または2次混合物は、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を含んでいる。そして、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する。このセラミックペーストは、たとえば積層セラミックコンデンサにおける内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシート2の主面上に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するために有利に用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、

前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、

複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、

前記セラミックペーストを用意する工程は、

少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1 次混合物を分散処理する1次分散工程と、

前記1次分散工程を経た前記1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、

前記第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を前記1次混合物および/または前記2次混合物に含ませる工程と、

前記2次分散工程の後、前記2次混合物を加熱処理する ことによって、前記第1の有機溶剤を選択的に除去する 除去工程とを備える、積層型セラミック電子部品の製造 方法。

【請求項2】 前記1次分散工程において、前記1次混合物は有機分散剤を含む、請求項1に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】 前記第1の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度は、100以上であり、前記第2の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度は、50以下である、請求項1または2に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】 前記セラミックペーストを用意する工程は、前記2次分散工程の後であって、前記除去工程の前に、前記2次混合物を沪過する工程をさらに備える、請求項1ないし3のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項5】 前記セラミックペーストを用意する工程は、前記有機バインダを前記第1の有機溶剤および/または前記第2の有機溶剤に溶解することによって、有機ビヒクルを作製する工程と、前記有機ビヒクルを沪過する工程とをさらに備え、前記2次混合物は、前記沪過工程を経た前記有機ビヒクルの状態で加えられた前記有機バインダを含んでいる、請求項1ないし4のいずれかに

記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項6】 前記第1の有機溶剤は、前記第2の有機溶剤より低い沸点を有する、請求項1ないし5のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項7】 前記第1の有機溶剤の沸点と前記第2の 有機溶剤の沸点との差は、50℃以上である、請求項6 に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記セラミックスラリーは、前記セラミックペーストに含まれる前記セラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含む、請求項1ないし7のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である、請求項1ないし8のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 前記内部回路要素膜は、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサである、請求項9に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項11】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である、請求項1ないし8のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項12】 前記内部回路要素膜は、コイル状に延びるコイル導体膜であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層インダクタである、請求項11に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれかに記載の製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品。

【請求項14】 少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と

前記1次分散工程を経た前記1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、

前記第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を前記1次混合物および/または前記2次混合物に含ませる工程と、

前記2次分散工程の後、前記2次混合物を加熱処理する ことによって、前記第1の有機溶剤を選択的に除去する 除去工程を備える、セラミックペーストの製造方法。

【請求項15】 請求項14に記載の製造方法によって得られた、セラミックペースト。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法に関するもので、特に、セラミック層間に形成される内部回路要素膜の厚みに起因する段差を吸収するために内部回路要素膜パターンのネガティブパターンをもって形成された段差吸収用セラミック層を備える、積層型セラミック電子部品およびその製造方法、ならびに、段差吸収用セラミック層を形成するのに有利に用いられるセラミックペーストおよびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層型セラミック電子部品を製造しようとするとき、複数のセラミックグリーンシートが用意され、これらセラミックグリーンシートが積み重ねられる。特定のセラミックグリーンシート上には、得ようとする積層型セラミック電子部品の機能に応じて、コンデンサ、抵抗、インダクタ、バリスタ、フィルタ等を構成するための導体膜、抵抗体膜のような内部回路要素膜が形成されている。

【0003】近年、移動体通信機器をはじめとする電子機器は、小型化かつ軽量化が進み、このような電子機器において、たとえば積層型セラミック電子部品が回路素子として用いられる場合、このような積層型セラミック電子部品に対しても、小型化および軽量化が強く要求されるようになっている。たとえば、積層セラミックコンデンサの場合には、小型化かつ大容量化の要求が高まっている。

【0004】積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、典型的には、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を混合してセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体上で、ドクターブレード法等を適用して、たとえば厚さ数10μmのシート状となるように成形することによって、セラミックグリーンシートが作製され、次いで、このセラミックグリーンシートが乾燥される。

【0005】次に、上述したセラミックグリーンシートの主面上に、互いに間隔を隔てた複数のパターンをもって、導電性ペーストをスクリーン印刷によって付与し、これを乾燥することにより、内部回路要素膜としての内部電極がセラミックグリーンシート上に形成される。図7には、上述のように複数箇所に分布して内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部が平面図で示されている。

【0006】次に、セラミックグリーンシート2が支持体から剥離され、適当な大きさに切断された後、図6に一部を示すように、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらに、この積み重ねの上下に内部電極を形成していないセ

ラミックグリーンシートが所定の枚数だけ積み重ねられることによって、生の積層体3が作製される。

【0007】この生の積層体3は、積層方向にプレスされた後、図8に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4となるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】このような積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化かつ大容量化に対する要求を満足させるためには、セラミックグリーンシート2および内部電極1の積層数の増大およびセラミックグリーンシート2の薄層化を図ることが必要となってくる。

【0009】しかしながら、上述のような多層化および 薄層化が進めば進むほど、内部電極1の各厚みの累積の 結果、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との 間、あるいは、内部電極1が積層方向に比較的多数配列 されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が より顕著になり、たとえば、図8に示すように、得られ た積層体チップ4の外観に関しては、その一方主面が凸 状となるような変形が生じてしまう。

【0010】積層体チップ4において図8に示すような変形が生じていると、内部電極1が位置していない部分あるいは比較的少数の内部電極1しか積層方向に配列されていない部分においては、プレス工程の際に比較的大きな歪みがもたらされており、また、セラミックグリーンシート2間の密着性が劣っているため、焼成時に引き起こされる内部ストレスによって、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥が発生しやすい。

【0011】また、図8に示すような積層体チップ4の 変形は、内部電極1を不所望に変形させる結果を招き、 これによって、ショート不良が生じることがある。

【0012】このような不都合は、積層セラミックコン デンサの信頼性を低下させる原因となっている。

【0013】上述のような問題を解決するため、たとえば、図2に示すように、セラミックグリーンシート2上の内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成し、この段差吸収用セラミックグリーン層5によって、セラミックグリーンシート2上での内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすことが、たとえば、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報等に記載されている。

【0014】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aを作製したとき、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、得られた積層体チップ4aにおい

て、図8に示すような不所望な変形が生じにくくなる。 【0015】その結果、前述したようなデラミネーションや微小クラック等の構造欠陥および内部電極1の変形によるショート不良といった問題を生じにくくすることができ、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることができる。

[0016]

【発明が解決しようとする課題】上述した段差吸収用セラミックグリーン層5は、セラミックグリーンシート2の場合と同様の組成を有し、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を含むセラミックペーストを付与することによって形成されるが、たとえば厚み2μm以下といった内部電極1と同程度の厚みを有するように、段差吸収用セラミックグリーン層5を高精度に印刷等によって形成するためには、セラッミクペースト中におけるセラミック粉末の分散性を優れたものとしなければならない。

【0017】これに関連して、たとえば特開平3-74820号公報では、セラミックペーストを得るため、3本ロールによる分散処理が開示されているが、このような単なる3本ロールによる分散処理では、上述したような優れた分散性を得ることが困難である。

【0018】他方、特開平9-106925号公報では、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリーを、誘電体セラミック粉末と有機バインダと低沸点の第1の有機溶剤とを混合することにより作製し、これをセラミックグリーンシート2の成形のために用いるとともに、このセラミックスラリーに対して、上述の第1の有機溶剤の沸点より高沸点の第2の有機溶剤を加えて混合した後、加熱し、低沸点の第1の有機溶剤を高沸点の第2の有機溶剤に置換することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストを作製することが記載されている。

【0019】したがって、上述したようにして得られたセラミックペーストにおいては、少なくとも2回の混合工程が実施されるので、セラミック粉末の分散性はある程度改善されるが、これらの混合工程では、いずれも、有機バインダを含んだ状態で実施されるため、混合時のスラリーまたはペーストの粘度は高く、たとえばボールミルのようなメディアを使った分散処理機では、セラミック粉末の分散性を優れたものとすることには限界がある。

【0020】このように、内部電極1の厚みと同等の厚みを有する段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、そこに含まれるセラミック粉末に関して優れた分散性が要求され、このような優れた分散性に対する要求は、内部電極1の厚みが薄くなるほど厳しくなる。

【0021】また、段差吸収用セラミックグリーン層5

におけるセラミック粉末の分散性が仮に悪い場合であっても、その上に重ねられるセラミックグリーンシート2 によって、分散性の悪さをある程度カバーできることもあるが、セラミックグリーンシート2の厚みが薄くなると、このようなセラミックグリーンシート2によって分散性をカバーする効果をほとんど期待することができない.

【0022】以上のことから、積層セラミックコンデン サの小型化かつ大容量化が進むほど、段差吸収用セラミ ックグリーン層5におけるセラミック粉末に関してより 高い分散性が必要となってくる。

【0023】なお、混合工程におけるセラミック粉末の 分散効率を高めるため、セラミックペーストの粘度を低 くすることが考えられるが、このように粘度を低くする ため、前述した低沸点の有機溶剤の添加量を増すと、分 散処理後において、この低沸点の有機溶剤を除去するた め、長時間必要とするという別の問題に遭遇する。

【0024】以上、積層セラミックコンデンサに関連して説明を行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外のたとえば積層インダクタといった他の積層型セラミック電子部品においても遭遇する。

【0025】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、積層型セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0026】この発明の他の目的は、前述した段差吸収 用セラミック層のように極めて薄いセラミックグリーン 層を形成するのに適したセラミックペーストを製造する 方法およびこの製造方法によって得られたセラミックペ ーストを提供しようとすることである。

[0027]

【課題を解決するための手段】この発明は、まず、積層型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この製造方法では、基本的に、次のような工程が実施される。 【0028】まず、セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0029】次に、セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域にセラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物が作製される。

【0030】次に、これら複数の複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体が作製される。

【0031】そして、生の積層体が焼成される。

【0032】このような基本的工程を備える、積層型セ

ラミック電子部品の製造方法において、この発明では、 段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラ ミックペーストを用意する工程、すなわちセラミックペ ーストを製造する方法に特徴がある。

【0033】この発明において、セラミックペーストを 製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機 溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程 と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程 とが実施される。ここで、有機バインダは、2次分散工程 程の段階において加えられることに注目すべきである。

【0034】また、この発明では、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤が用いられることを特徴としている。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、さらに2次分散工程の段階で追加されてもよい。すなわち、第2の有機溶剤は、1次混合物および/または2次混合物に含んでいる。

【0035】そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程が実施される。

【0036】上述したセラミックペーストの製造方法に 含まれる1次分散工程において、1次混合物は有機分散 剤を含むことが好ましい。

【0037】また、上述した第1の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度は、100以上であり、第2の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度は、50以下であることが好ましい。

【0038】また、セラミックペーストの製造方法において、2次分散工程の後であって、除去工程の前に、2次混合物を沪過する工程がさらに実施されることが好ましい。

【0039】また、セラミックペーストの製造方法において、有機バインダを第1の有機溶剤および/または第2の有機溶剤に溶解することによって、有機ビヒクルを作製する工程と、有機ビヒクルを沪過する工程とがさらに実施され、2次混合物は、沪過工程を経た有機ビヒクルの状態で加えられた有機バインダを含んでいることが好ましい。

【0040】また、セラミックペーストの製造方法において、第1および第2の有機溶剤として、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せが選ばれるが、このことは、通常の場合、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、容易に実現できる。

【0041】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以

上であることが好ましい。

【0042】この発明において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーは、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むことが好ましい。

【0043】また、この発明の特定的な実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であるとき、積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0044】また、この発明の他の特定的な実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、コイル状に延びるコイル導体膜であるとき、積層インダクタを製造することができる。

【0045】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品にも向けられる。

【0046】また、この発明は、上述したようなセラミックペーストの製造方法およびこの製造方法によって得られたセラミックペーストにも向けられる。

[0047]

【発明の実施の形態】この発明の一実施形態の説明を、 積層セラミックコンデンサの製造方法について行なう。 この実施形態による積層セラミックコンデンサの製造方 法は、前述した図1ないし図3を参照しながら説明する ことができる。

【0048】この実施形態を実施するにあたり、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリー、内部電極1のための導電性ペーストおよび段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0049】上述のセラミックスラリーは、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および比較的低沸点の有機溶剤を混合することによって作製される。このセラミックスラリーからセラミックグリーンシート2を得るため、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体(図示せず。)上で、セラミックスラリーがドクターブレード法等によって成形され、次いで乾燥される。セラミックグリーンシート2の各厚みは、乾燥後において、たとえば数μmとされる。

【0050】上述のようなセラミックグリーンシート2 の主面上には、複数箇所に分布するように、内部電極1 が乾燥後においてたとえば約1μmの厚みをもって形成 される。内部電極1は、たとえば、スクリーン印刷等によって導電性ペーストを付与し、これを乾燥することによって形成される。この内部電極1は、それぞれ、所定の厚みを有していて、したがって、セラミックグリーンシート2上には、この厚みによる段差がもたらされる。【0051】次に、上述した内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート2の主面上であって、内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。科ディブパターンをもって、前述したセラミックペーストをスクリーン印刷等によって付与することにより形成され、次いで乾燥される。ここで用いられるセラミックペーストは、この発明において特徴となるもので、その詳細については後述する。

【0052】上述した説明では、内部電極1を形成した後に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成したが、逆に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成した後に内部電極1を形成するようにしてもよい。

【0053】上述のように、セラミックグリーンシート 2上に内部電極1および段差吸収用セラミックグリーン 層5が形成された、図2に示すような複合構造物6は、 複数用意され、これら複合構造物6は、支持体より剥離 された後、適当な大きさに切断され、所定の枚数だけ積 み重ねられ、さらにその上下に内部電極および段差吸収 用セラミックグリーン層が形成されていないセラミック グリーンシートを積み重ねることによって、図1に一部 を示すような生の積層体3aが作製される。

【0054】この生の積層体3aは、積層方向にプレスされた後、図3に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4aとなるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層コンデンサが完成される。

【0055】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aにおいて、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、積層体チップ4aにおいて、不所望な変形が生じにくくなる。その結果、得られた積層セラミックコンデンサにおいて、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥およびショート不良といった問題を生じにくくすることができる。

【0056】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストを製造する方法に特徴があり、この特徴ある製造方法を採用することにより、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を高めることができる。

【0057】すなわち、この発明では、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、この1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。

【0058】このように、1次分散工程では、有機バインダを未だ加えていないので、低粘度下での分散処理を可能とし、そのため、セラミック粉末の分散性を高めることが容易である。この1次分散工程では、セラミック粉末の表面に吸着している空気が第1の有機溶剤で置換され、セラミック粉末を第1の有機溶剤で十分に濡らした状態とすることができるとともに、セラミック粉末の凝集状態を十分に解砕することができる。

【0059】また、2次分散工程では、上述のように、 1次分散工程で得られたセラミック粉末の高い分散性を 維持したまま、有機バインダを十分かつ均一に混合させ ることができ、また、セラミック粉末のさらなる粉砕効 果も期待できる。

【0060】この発明では、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤も用いられる。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、2次分散工程の段階でも追加投入されてもよい。【0061】そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤が選択的に除去される。

【0062】このように、第1の有機溶剤の除去が、2次分散工程の後に実施されるので、2次分散工程の段階においても、2次混合物の粘度を比較的低くしておくことが可能であり、したがって、分散効率を比較的高く維持しておくことができるとともに、前述したような2次分散工程の段階で加えられる有機バインダの溶解性を高めることができる。

【0063】上述のようにして得られたセラミックペーストは、有機溶剤としては、第1の有機溶剤がわずかに残存することがあっても、実質的に第2の有機溶剤のみを含んでいる。第2の有機溶剤は、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さいため、セラミックペーストの乾燥速度を所定値以下に抑えることができ、たとえばスクリーン印刷を問題なく適用することを可能にする。

【0064】この発明において実施される1次分散工程 および2次分散工程では、たとえばボールミルのような メディアを用いる通常の分散処理機を適用して分散処理 することができる。

【0065】この発明において、第1の有機溶剤または 第2の有機溶剤として用いられる有機溶剤としては、種 々のものがあり、このような有機溶剤の相対蒸発速度を 考慮して、第1の有機溶剤として用いられるものおよび 第2の有機溶剤として用いられるものをそれぞれ選択すればよい。

【0066】このような有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジイソプロピルケトン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、セルソルブアセテート、メチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトール、シクロヘキサノール、パイン油、ジヒドロテルピネオール、イソホロン、テルピネオール、シプロピレングリコール、ジメチルフタレート等のケトン類、エステル類、炭化水素類、アルコール類、塩化メチレン等の塩化炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0067】より好ましくは、第1の有機溶剤としては、相対蒸発速度が100以上、さらに好ましくは150以上となる有機溶剤が選ばれる。除去工程での第1の有機溶剤の除去を速やかに終えるようにするためである。なお、相対蒸発速度とは、比較蒸発速度とも言い、25℃における酢酸ノルマルブチル(沸点126.5℃)の蒸発速度を100としたときの対象とする溶剤の相対的な蒸発速度を指す。相対蒸発速度の計算式は、相対蒸発速度=(酢酸ノルマルブチルの蒸発時間)/(対象溶剤の蒸発時間)×100となり、蒸発時間は重量法によって測定する。

【0068】第1の有機溶剤に適した相対蒸発速度が100以上の有機溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)、メチルイソブチルケトン(同145)、アセトン(同720)、トルエン(同195)、ベンゼン(同500)、メタノール(同370)、エタノール(同203)、イソプロパノール(同205)、酢酸エチル(同525)、酢酸イソブチル(同152)、酢酸ブチル(同100)、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0069】他方、より好ましくは、第2の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が50以下となる有機溶剤が選択される。スクリーン印刷性を良好にするためである。

【0070】第2の有機溶剤に適した相対蒸発速度が50以下の有機溶剤としては、たとえば、ジイソプロピルケトン(相対蒸発速度49)、メチルセルソルブアセテート(同40)、セルソルブアセテート(同24)、ブチルセルソルブ(同10)、シクロヘキサノール(同10以下)、パイン油(同10以下)、ジヒドロテルピネオール(同10以下)、イソホロン(同10以下)、テルピネオール(同10以下)、シプロピレングリコール(同10以下)、ジメチルフタレート(同10以下)、ブチルカルビトール(同40以下)、およびこれらの混

合物が挙げられる。

【0071】なお、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するにあたって、上述のように相対蒸発速度によるのではなく、沸点によることも可能であり、むしろ沸点による方が、第1および第2の有機溶剤の各々の選択が容易である。沸点による場合、第1および第2の有機溶剤として、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、大体において、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せを選び出すことができる。

【0072】前述した有機溶剤の例として挙げたものの いくつかについて、各々の沸点を括弧内に示すと、メチ ルエチルケトン(79.6℃)、メチルイソブチルケト ン (118.0℃)、アセトン (56.1℃)、トルエ ン (111.0℃)、ベンゼン (79.6℃)、メタノ ール(64.5℃)、エタノール(78.5℃)、イソ プロパノール(82.5℃)、酢酸エチル(77.1 ℃)、酢酸イソブチル(118.3℃)、ジイソプロピ ルケトン(143.5℃)、メチルセルソルブアセテー ト(143℃)、セルソルブアセテート(156.2 C)、ブチルセルソルブ(170.6℃)、シクロへキ **サノール(160℃)、パイン油(195~225** ℃)、ジヒドロテルピネオール(210℃)、イソホロ ン(215.2℃)、テルピネオール(219.0 ℃)、シプロピレングリコール(231.8℃)、ジメ チルフタレート (282.4℃) となるが、このような 沸点に基づいて、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ 選択するようにすればよい。

【0073】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にするためである。

【0074】上述した高沸点の第2の有機溶剤に関して、スクリーン印刷性を考慮したとき、150℃以上の沸点を有していることが好ましく、200~250℃程度の沸点を有していることがより好ましい。150℃未満では、セラミックペーストが乾燥しやすく、そのため、印刷パターンのメッシュの目詰まりが生じやすく、他方、250℃を超えると、印刷塗膜が乾燥しにくく、そのため、乾燥に長時間要するためである。

【0075】セラミックペーストにおいて用いられる有機バインダとしては、室温で有機溶剤に溶解するものが良い。このような有機バインダとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリブチルブチラール等のポリアセタール類、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、エチルセルロース等の変性セルロース類、アルキッド類、ビニリデン類、ポリエーテル類、エポキシ樹脂類、ウレタン樹脂類、ポリアミド樹脂類、ポリイミド樹脂類、ポリ

アミドイミド樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリサルフ ォン樹脂類、液晶ポリマー類、ポリイミダゾール樹脂 類、ポリオキサゾリン樹脂類等がある。

【0076】有機バインダとして上に例示したポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの縮合によって得られるものであり、アセチル基が6モル%以下で、ブチラール基が62~82モル%の低重合品、中重合品および高重合品がある。この発明に係るセラミックペーストにおいて有機バインダとして用いられるポリビニルブチラールは、有機溶剤に対する溶解粘度および乾燥塗膜の強靱性のバランスから、ブチラール基が65モル%程度の中重合品であることが好ましい。

【0077】有機バインダの添加量は、セラミック粉末 に対して、 $1\sim20$ 重量%、好ましくは、 $3\sim10$ 重量%に選ばれる。

【0078】上述した1次分散工程において、1次混合物は有機分散剤を含むことが好ましい。すなわち、1次混合物において、第1の有機溶剤または第1および第2の有機溶剤によって希釈された状態で、有機分散剤を添加すれば、セラミック粉末の分散性がより向上する。

【0079】上述の有機分散剤としては、特に限定しないが、分散性の点からは、分子量は1万以下であることが好ましい。アニオン系、カチオン系、ノニオン系いずれでもよいが、ポリアクリル酸やそのアンモニウム塩、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルアミルエーテル、脂肪酸ジエタノールアマイド、ポリエチレンイミン、ポリオキシプロピレンモノアリルモノブチルエーテルと無水マレイン酸(およびスチレン)の共重合体等が好ましい。

【0080】有機分散剤の添加量は、セラミック粉末に対して、0.1~5重量%、好ましくは、0.5~2.0重量%に選ばれる。

【0081】また、2次分散工程の後であって、除去工程の前に、2次混合物を沪過する工程がさらに実施されることが好ましい。これによって、セラミックペースト中に存在することがある、異物、セラミック粉末の凝集物、有機バインダの未溶解物等を除去することができ、より分散性の高いセラミックペーストを確実に得ることができる。また、セラミック粉末に付着しているような微小径の空気が沪過によって破泡したり除去されたりすることにより、セラミックペーストからなる段差吸収用セラミックグリーン層5の焼成後にもたらされるセラミック層においてピンホールを減少させる効果も期待できる。

【0082】あるいは、有機バインダを第1の有機溶剤 および/または第2の有機溶剤に溶解することによっ て、有機ビヒクルを作製し、この有機ビヒクルを沪過し た後、2次混合物において、沪過工程を経た有機ビヒク ルの状態で有機バインダが加えられてもよい。

【0083】また、上述のような2つの態様の沪過は、各々、複数回繰り返してもよく、また、2つの態様の沪過を組み合わせてもよい。このように、沪過を複数回繰り返したり、2つの態様の沪過を組み合わせたりすることにより、沪過による効果を一層高めることができる。【0084】上述した沪過工程においては、ステンレス鋼からなるフィルタ、またはポリプロピレン、フッ素系樹脂等のプラスチックからなるフィルタが用いられ、沪過速度を高めるため、空気や窒素ガス等の圧縮ガスによって強制的に押し出したり、減圧下で吸引したりする方法が採用されてもよい。

【0085】また、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末は、セラミックグリーンシート2を成形するために用いられるセラミックスラリーに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するものであることが好ましい。段差吸収用セラミックグリーン層5とセラミックグリーンシート2との間で焼結性を一致させるためである。

【0086】なお、上述の実質的に同じ組成を有するとは、主成分が同じであるということである。たとえば、微量添加金属酸化物やガラス等の副成分が異なっても、実質的に同じ組成を有するということができる。また、セラミックグリーンシート2に含まれるセラミック粉末が、静電容量の温度特性についてJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足する範囲のものであれば、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末も、主成分が同じでB特性およびX7R特性を満足するものであれば、副成分が違っていてもよい。

【0087】図4は、この発明の他の実施形態としての 積層インダクタの製造方法を説明するためのものであ り、図5に外観を斜視図で示した、この製造方法によっ て製造された積層インダクタ11に備える積層体チップ 12を得るために用意される生の積層体13を構成する 要素を分解して示す斜視図である。

【0088】生の積層体13は、複数のセラミックグリーンシート14、15、16、17、…、18および19を備え、これらセラミックグリーンシート14~19を積層することによって得られるものである。

【0089】セラミックグリーンシート14~19は、磁性体セラミック粉末を含むセラミックスラリーを、ドクターブレード法等によって成形し、乾燥することによって得られる。セラミックグリーンシート14~19の各厚みは、乾燥後において、たとえば10~30μmとされる。

【0090】セラミックグリーンシート14~19のうち、中間に位置するセラミックグリーンシート15~18には、以下に詳細に説明するように、コイル状に延びるコイル導体膜および段差吸収用セラミックグリーン層

が形成される。

【0091】まず、セラミックグリーンシート15上には、コイル導体膜20が形成される。コイル導体膜20は、その第1の端部がセラミックグリーンシート15の端縁にまで届くように形成される。コイル導体膜20の第2の端部には、ビアホール導体21が形成される。

【0092】このようなコイル導体膜20およびビアホール導体21を形成するため、たとえば、セラミックグリーンシート15にビアホール導体21のための貫通孔をレーザまたはパンチングなどの方法により形成した後、コイル導体膜20およびビアホール導体21となる導電性ペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することが行なわれる。

【0093】また、上述したコイル導体膜20の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート15の主面上であって、コイル導体膜20が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層22が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層2は、前述した、この発明において特徴となる磁性体セラミック粉末を含むセラミックペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することによって形成される。

【0094】次に、セラミックグリーンシート16上には、上述した方法と同様の方法によって、コイル導体膜23、ビアホール導体24および段差吸収用セラミックグリーン層25が形成される。コイル導体膜23の第1の端部は、前述したビアホール導体21を介して、コイル導体膜20の第2の端部に接続される。ビアホール導体24は、コイル導体膜23の第2の端部に形成される。

【0095】次に、セラミックグリーンシート17上には、同様に、コイル導体膜26、ビアホール導体27および段差吸収用セラミックグリーン層28が形成される。コイル導体膜26の第1の端部は、前述したビアホール導体24を介して、コイル導体膜23の第2の端部に接続される。ビアホール導体27は、コイル導体膜26の第2の端部に形成される。

【 0 0 9 6 】上述したセラミックグリーンシート 1 6 および 1 7 の積層は、必要に応じて、複数回繰り返される。

【0097】次に、セラミックグリーンシート18上には、コイル導体膜29および段差吸収用セラミックグリーン層30が形成される。コイル導体膜29の第1の端部は、前述したビアホール導体27を介して、コイル導体膜26の第2の端部に接続される。コイル導体膜29は、その第2の端部がセラミックグリーンシート18の端縁にまで届くように形成される。

【0098】なお、上述したコイル導体膜20、23、26および29の各厚みは、乾燥後において、たとえば約30μm程度とされる。

【0099】このようなセラミックグリーンシート14~19をそれぞれ含む複数の複合構造物を積層して得られた生の積層体13において、各々コイル状に延びる複数のコイル導体膜20、23、26および29が、ビアホール導体21、24および27を介して順次接続されることによって、全体として複数ターンのコイル導体が形成される。

【0100】生の積層体13が焼成されることによって、図5に示す積層インダクタ11のための積層体チップ12が得られる。なお、生の積層体13は、図4では、1個の積層体チップ12を得るためのものとして図示されているが、複数の積層体チップを得るためのものとして作製され、これを切断することによって、複数の積層体チップを取り出すようにしてもよい。

【0101】次いで、図5に示すように、積層体チップ 12の相対向する各端部には、前述したコイル導体膜2 0の第1の端部およびコイル導体膜29の第2の端部に それぞれ接続されるように、外部電極30および31が 形成され、それによって、積層インダクタ11が完成される。

【0102】図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層インダクタ11において、セラミックグリーンシート2または14~19あるいは段差吸収用セラミックグリーン層5または22、25、28および30に含まれるセラミック粉末としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガン等の酸化物系セラミック粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミック粉末が挙げられる。粉末粒径としては、好ましくは、平均5μm以下、より好ましくは、1μmの球形または粉砕状のものが使用される。

【0103】また、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.1重量%以下のチタン酸バリウムをセラミック粉末として用いる場合、このセラミック粉末に対して、微量成分として以下のような金属酸化物やガラス成分を含有させてもよい。

【0104】金属酸化物としては、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、または酸化マグネシウム等がある。

【0105】また、ガラス成分としては、 Li_2 - (SiTi) O_2 -MO (ただし、MOはA I_2 O_3 または ZrO_2)、 SiO_2 -Ti O_2 -MO (ただし、MOはBaO、CaO、SrO、MgO、ZnOまたはMnO)、 Li_2 O-B $_2$ O $_3$ - (SiTi) O $_2$ +MO (ただし、MOはA I_2 O $_3$ または ZrO_2)、 B_2 O $_3$ -A I_2 O $_3$ -MO (ただし、MOはBaO、CaO、SrOまたはMgO)、またはSiO $_2$ 等がある。

【0106】また、図1ないし図3を参照して説明した 積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照 して説明した積層インダクタ11において、内部電極1 またはコイル導体膜20、23、26および29ならび にビアホール導体21、24および27の形成のための 用いられる導電性ペーストとしては、たとえば、次のよ うなものを用いることができる。

【0107】積層セラミックコンデンサにおいて用いられる導電性ペーストとしては、平均粒径が $0.02\mu m$ $\sim 3\mu m$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu m$ であって、Ag/Pdが $60重量%/40重量%\sim 10重量%/90重量%の合金からなる導電性粉末、ニッケル金属粉末または銅金属粉末等を含み、この粉末を<math>100重量部と、有機バインダを2\sim20重量部(好ましくは5~10重量部)と、焼結抑制剤としてのAg、Au、Pt、Ti、Si、NiまたはCu等の金属レジネートを金属換算で約<math>0.1\sim 3$ 重量部(好ましくは $0.5\sim 1$ 重量部)と、有機溶剤を約35重量部とを、3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0108】積層インダクタ11において用いられる導電性ペーストとしては、Ag/Pdが80重量%/20重量%~100重量%/0重量%の合金またはAgからなる導電性粉末を含み、この粉末が100重量部に対して、上述した積層セラミックコンデンサのための導電性ペーストの場合と同様の有機バインダと焼結抑制剤と有機溶剤とを同様の比率で3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0109】以下に、この発明を、実験例に基づいて、 より具体的に説明する。

[0110]

【実験例1】実験例1は、積層セラミックコンデンサに 関するもので、段差吸収用セラミックグリーン層のため のセラミックペーストの製造において、この発明の特徴 としての1次分散工程と2次分散工程とを採用したこと による効果を確認するために実施したものである。

【 O 1 1 1】(セラミック粉末の準備)まず、炭酸バリウム(BaCO3)および酸化チタン(TiO2)を 1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、温度1000℃で2時間仮焼した後、粉砕することによって、誘電体セラミック粉末を得た。

【0112】(セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製) 先に準備したセラミック粉末100重量部と、ポリビニルブチラール(中重合品)7重量部と、可塑剤としてDOP(フタル酸ジオクチル)3重量部と、メチルエチルケトン30重量部と、エ

タノール20重量部と、トルエン20重量部とを、直径 1 mmのジルコニア製玉石600重量部とともに、ボールミルに投入し、20時間湿式混合を行なって、セラミックスラリーを得た。

【0113】そして、このセラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、厚さ $3\mu m$ (焼成後の厚みは $2\mu m$)のセラミックグリーンシートを成形した。乾燥は、80℃で、5分間行なった。

【0114】(導電性ペーストの準備) Ag/Pd=3 0/70の金属粉末100重量部と、エチルセルロース 4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、Ag金属レジネート3重量部(Agとして17.5重量部)と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルピネオール35重量部を加えて粘度 調整を行なった。

【0115】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

-試料1-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール(相対蒸発速度10以下)40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0116】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0117】-試料2-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、テルピネオール30重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール10重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0118】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0119】-試料3-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メ チルエチルケトン70重量部と、ポリアクリル酸4級ア ンモニウム塩分散剤(重量平均分子量1000)0.5 重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール10重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0120】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0121】-試料4-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、沸点220℃のテルピネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、セラミックペーストを得た。

【0122】(積層セラミックコンデンサの作製) 先に 用意したセラミックグリーンシートの主面上に内部電極 を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、 80℃で10分間乾燥した。なお、内部電極の寸法、形 状および位置は、後の工程で得られる積層体チップに適 合するように設定した。次に、セラミックグリーンシートの主面上に段差吸収用セラミックグリーン層を形成す るため、試料1ないし4に係る各セラミックペーストを スクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。内部電 極および段差吸収用セラミックグリーン層の各厚みは、 乾燥後において、1μm(焼成後の厚みは0.5μm) になるようにした。

【0123】次に、上述のように内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層を形成している200枚のセラミックグリーンシートを、内部電極等が付与されていない数10枚のセラミックグリーンシートで挟み込むように積み重ねて、生の積層体を作製し、この積層体を、80℃で1000Kg/cm²の加圧条件で熱プレスした

【0124】次に、焼成後において長さ3.2mm×幅1.6mm×厚み1.6mmの寸法となるように、上述の生の積層体を切断刃にて切断することによって、複数の積層体チップを得た。

【0125】次に、ジルコニア粉末が少量散布された焼成用セッター上に、上述の複数の積層体チップを整列させ、室温から250℃まで24時間かけて昇温させ、有機バインダーを除去した。次に、積層体チップを、焼成炉に投入し、最高1300℃で約20時間のプロファイルにて焼成を行なった。

【0126】次に、得られた焼結体チップをバレルに投入し、端面研磨を施した後、焼結体の両端部に外部電極を設けて、試料となる積層セラミックコンデンサを完成

させた。

【0127】(特性の評価)上述した試料1ないし4に係るセラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、各種特性を評価した。その結果が表1に示されている。

[0128]

【表1】

試料番号	1	2	3	4
面形分(wt%)	65	64	66	67
粘度(Pa·s)	9	8	10	12
分散度	0	0	-0.2	0.3
印 列 厚み(μm)	4	4	3	5
:ta(µ m)	0.5	0.5	0.3	1.5
構造欠陥不良率(%)	2	3	0	80

【0129】表1における特性評価は、次のように行なった。

【0130】「固形分」: セラミックペースト約1gを精秤し、熱対流式オーブンにおいて、150℃で3時間放置した後の重量から算出した。

【0131】「粘度」:セラミックペーストの粘度を、 東京計器製E型粘度計を用いて、20℃において、2. 5rpmの回転を付与して測定した。

【0132】「分散度」:セラミック粉末の粒度分布を 光回折式粒度分布測定装置を用いて測定し、得られた粒 度分布から算出した。すなわち、先に準備したセラミッ ク粉末を、超音波ホモジナイザーを用いて水中で分散さ せ、粒経がこれ以上小さくならないところまで超音波を 印加し、そのときのD90の粒経を記録して、これを限 界粒経とした。他方、セラミックペーストをエタノール 中で希釈し、粒度分布のD90の粒経を記録して、これ をペーストの粒経とした。そして、

分散度=(ペーストの粒経/限界粒経)-1

の式に基づき、分散度を算出した。この分散度は、数値が+であれば、値が0に近いほど、分散性が良いことを示し、数値が-であれば、絶対値が大きいほど、分散性が良いことを示している。

【0133】「印刷厚み」:96%アルミナ基板上に、400メッシュで厚み50μmのステンレス鋼製スクリーンを用いて、乳剤厚み20μmで印刷し、80℃で10分間乾燥することにより、評価用印刷塗膜を形成し、その厚みを、比接触式のレーザ表面粗さ計による測定結果から求めた。

【0134】「Ra(表面粗さ)」:上記「印刷厚み」の場合と同様の評価用印刷塗膜を形成し、その表面粗さRa、すなわち、うねりを平均化した中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を平均化した値を、比接触式のレーザ表面粗さ計による測定結果から求めた。

【0135】「構造欠陥不良率」: 得られた積層セラミックコンデンサのための焼結体チップの外観検査、超音波顕微鏡による検査で異常が見られた場合、研磨により

内部の構造欠陥を確認し、(構造欠陥のある焼結体チップ数)/(焼結体チップの総数)を構造欠陥不良率とした。

【0136】表1を参照すれば、1次分散工程と2次分散工程とを採用し、2次分散工程において有機バインダを添加した、試料1~3によれば、このようなことを行なわなかった試料4に比べて、優れた分散性を得ることができ、また、印刷厚み、表面粗さおよび構造欠陥不良率の各項目においても優れた結果を示していることがわかる。

[0137]

【実験例2】実験例2は、上記実験例1と同様、積層セラミックコンデンサに関するものであるが、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、沪過工程を付加したことによる効果を確認するために実施したものである。

【0138】以下の段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備工程を除いて、前述した実験例1と同様の工程を実施して、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0139】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

-試料5-

実験例1における試料1の場合と同様の操作を経て得られたセラミックスラリー混合物を、絶対沪過20μm (99.7%の確率で10μm以上のものを除去できる)のフィルタによって加圧下で沪過した。

【 0 1 4 0 】その後、実験例 1 における試料 1 の場合と同様の操作を経て、上述のセラミックスラリー混合物を処理して、セラミックペーストを得た。

【0141】-試料6-

上記試料5の場合において実施された絶対沪過20μm のフィルタによる沪過の後に、さらに、絶対沪過1μm のフィルタによって加圧下で沪過したことを除いて、試料5の場合と同様の操作を実施して、セラミックペーストを得た。

【0142】-試料7-

沸点220℃のテルピネオール40重量部と、メチルエチルケトン10重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを、プラネタリーミキサーにて混合することによって、エチルセルロース樹脂をテルピネオールおよびメチルエチルケトンに溶解させた有機ビヒクルを作製し、この有機ビヒクルを絶対沪過20μmのフィルタによって加圧下で沪過したものを用意した。

【0143】他方、先に準備した誘電体セラミック粉末 100重量部と、メチルエチルケトン60重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボール ミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0144】次に、同じポットに、前述のように予め用意された沪過後の有機ビヒクルを加え、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0145】その後、実験例1における試料1の場合と 同様の操作を経て、上述のセラミックスラリー混合物を 処理して、セラミックペーストを得た。

【0146】-試料8-

上記試料7の場合において実施された絶対沪過20μm のフィルタによる沪過の後に、さらに、絶対沪過1μm のフィルタによって加圧下で沪過したことを除いて、試料7の場合と同様の操作を実施して、セラミックペーストを得た。

【0147】-試料9-

試料7の場合において実施された操作に加えて、試料5 の場合において実施されたセラミックスラリー混合物の 沪過をさらに実施することによって、セラミックペース トを得た。

【0148】上述した試料5ないし9に係るセラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、各種特性を評価した結果が、表2に示されている。

[0149]

【表2】

試料番号	5	6	7	8	9
固珍分(wt%)	66	67	66	67	68
粘度(Pa·s)	10	12	15	14	16
分散度	-0.1	-0.2	0	0	−0.3
印刷摩み(µm)	3	2.	3	2	2.
; λa(μ m)	0.4	0.3	0.5	0.5	0.2
講造欠陥不良率(%)	1.5	1	1.5	1	0

【0150】表2における特性評価方法は、表1の場合と同様である。

【0151】表2における試料5は、表1における試料1と比較して、セラミックスラリー混合物を沪過している点でのみ異なっているので、試料5を試料1と比較すれば、沪過による効果を確認することができる。すなわち、試料5によれば、試料1に比べて、より優れた分散

性を得ることができ、また、印刷厚み、表面粗さおよび 構造欠陥不良率の各項目においても優れた結果を示して いる。

【0152】また、表2において、試料5と試料6との 比較、試料7と試料8との比較、あるいは、試料5また は7と試料9との比較をそれぞれ行なうと、沪過工程に 関して、これを複数回行なったり、異なる態様の沪過を 組み合わせたりすることにより、沪過による効果を一層高め得ることがわかる。

[0153]

【実験例3】実験例3は、上記実験例1および2と同様、積層セラミックコンデンサに関するものであるが、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において用いられる第1および第2の有機溶剤の各々についての相対蒸発速度の好ましい範囲を確認するために実施したものである。

【0154】以下に記載する、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備工程を除いて、前述した実験例1と同様の工程を実施して、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0155】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

-試料10-

実験例1における試料1と比較して、第1の有機溶剤として、相対蒸発速度が100の酢酸ノルマルブチルを用いたことを除いて、試料1の場合と同様の操作を経て、セラミックペーストを作製した。

【0156】-試料11-

実験例1における試料1と比較して、第1の有機溶剤として、相対蒸発速度が720のアセトンを用いたことを除いて、試料1の場合と同様の操作を経て、セラミックペーストを作製した。

【0157】-試料12-

実験例1における試料1と比較して、第1の有機溶剤として、相対蒸発速度が83のイソブチルアルコールを用いたことを除いて、試料1の場合と同様の操作を経て、セラミックペーストを作製した。

【0158】-試料13-

実験例1における試料1と比較して、第1の有機溶剤として、相対蒸発速度が370のメタノールを用い、かつ、第2の有機溶剤として、相対蒸発速度が55のメチルセルソルブを用いたことを除いて、試料1の場合と同様の操作を経て、セラミックペーストを作製した。

【0159】上述した試料10ないし13に係るセラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、用いた第1および第2の有機溶剤の種類および各種特性を評価した結果が、表3に示されている。

[0160]

【表3】

	10	11	12	13
第1の有機溶剤	酢酸ノルマルブチル	アセトン	イソフ・チルアルコール	メタノール
(相対蒸発速度)	(100)	(720)	(83)	(370)
第2の有機溶剤	テルピネオ -ル	テルピネオ -ル	テルピネオール	メチルセルソルブ
(相対蒸発速度)	(10KLF)	(10以下)	(10以下)	(55)
蒸発時間(Hr)	2	1	4	蒸発がいつまでも
We Scholled (1.11)				止まらない
固彩分(wt%)	70	87	66	-
粘液(Pa-s)	15	9	10	
分敦度	0.2	0	0.4	_
Ra(µm)	0.7	0.5	1.0	
構造欠略不良率(%)	3	2	10	1

【0161】表3において、「蒸発時間」は、減圧蒸留開始時から有機溶剤(通常、第1の有機溶剤)が蒸発しなくなるまでの時間を示したものである。表3におけるその他の特性についての評価方法は、表1の場合と同様である。

【0162】表3を参照して、第1の有機溶剤として、相対蒸発速度が100以上のものを用い、かつ、第2の有機溶剤として、相対蒸発速度が50以下のものが用いられた、試料10および11によれば、第1の有機溶剤の蒸発を迅速に終えることができるとともに、分散性、表面粗さおよび構造欠陥不良率の点でも好ましい結果を得ることができる。

【0163】これに対して、第2の有機溶剤の相対蒸発速度は50以下であるが、第1の有機溶剤の相対蒸発速度が100未満である、試料12では、第1の有機溶剤を迅速に蒸発させることができず、また、分散性、表面粗さおよび構造欠陥不良率の点においても、試料10および11に比べて劣っている。

【0164】また、第1の有機溶剤の相対蒸発速度は100以上であるが、第2の有機溶剤の相対蒸発速度が50を超える、試料13では、第2の有機溶剤についての蒸発が長時間続き、たとえば、スクリーン印刷を実施している間にセラミックペーストの乾燥が進むため、スクリーンの目詰まり等を生じ、良好なスクリーン印刷を達成することが困難になる。

[0165]

【実験例4】実験例4は、積層インダクタに関するもので、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、この発明の特徴としての1次分散工程と2次分散工程とを採用したことによる効果を確認するために実施したものである。

【0166】(セラミック粉末の準備)酸化第二鉄が49.0モル%、酸化亜鉛が29.0モル%、酸化ニッケルが14.0モル%、および酸化銅が8.0モル%となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、750℃で1時間仮焼した

後、粉砕することによって、磁性体セラミック粉末を得 た。

【0167】(セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製)先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、ポリビニルブチラール(中重合品)7重量部と、可塑剤としてDOP(フタル酸ジオクチル)3重量部と、メチルエチルケトン30重量部と、エタノール20重量部と、トルエン20重量部とを、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とともに、ボールミルに投入し、20時間湿式混合を行なって、セラミックスラリーを得た。

【0168】そして、このセラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、厚さ 20μ m(焼成後の厚みは 15μ m)のセラミックグリーンシートを成形した。乾燥は、80℃で、5分間行なった。

【0169】(導電性ペーストの準備) Ag/Pd=70/30の金属粉末100重量部と、エチルセルロース4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、Ag金属レジネート3重量部(Agとして17.5重量部)と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルピネオール35重量部を加えて粘度調整を行なった。

【0170】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

- 試料14-

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール(相対蒸発速度10以下)40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0171】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0172】-試料15-

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、テルピネオール30重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルビネオール10重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0173】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸

留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0174】-試料16-

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、ポリアクリル酸4級アンモニウム塩分散剤(重量平均分子量1000)0.5 重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール10重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0175】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0176】-試料17-

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、沸点220℃のテルピネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、セラミックペーストを得た。

【0177】(積層インダクタの作製)複数の磁性体セラミックグリーンシートの積層後にコイル状に延びるコイル導体が形成できるように、先に用意した磁性体セラミックグリーンシートの所定の位置に、ビアホール導体のための貫通孔を形成するとともに、磁性体セラミックグリーンシートの主面上にコイル導体膜および貫通孔内にビアホール導体を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。次に、磁性体セラミックグリーンを形成するため、試料14ないし17に係る各磁性体セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。コイル導体膜および段差吸収用磁性体セラミックグリーン層の各厚みは、乾燥後において、30μm(焼成後の厚みは20μm)になるようにした。

【0178】次に、上述のようにコイル導体膜およびビアホール導体ならびに段差吸収用セラミックグリーン層を形成している11枚の磁性体セラミックグリーンシートを、コイル導体が形成されるように重ねるとともに、その上下にコイル導体膜等を形成していない磁性体セラミックグリーンシートを重ねて、生の積層体を作製し、この積層体を、80℃で1000Kg/cm²の加圧下で熱プレスした。

【0179】次に、焼成後において長さ3.2mm×幅1.6mm×厚み1.6mmの寸法となるように、上述

の生の積層体を切断刃にて切断することによって、複数 の積層体チップを得た。

【0180】次に、上述の積層体チップを400℃で2時間加熱することによって、有機バインダを除去した後、900℃で90分間の焼成を行なった。

【0181】次に、得られた焼結体チップをバレルに投入し、端面研磨を施した後、焼結体の両端部に主成分が銀である外部電極を設けて、試料となるチップ状の積層インダクタを完成させた。

【0182】(特性の評価)上述した試料14ないし17に係るセラミックペーストおよび積層インダクタについて、各種特性を評価した結果が表4に示されている。 【0183】

【表4】

试料番号	14	15	16	17
固影分(wt%)	72	73	72	73
粘度(Pa·s)	15	14	1/	18
分敦度	0	0	-0.3	0.2
印刷厚み(μm)	20	21	19	19
Ra(µm)	0.5	0.5	0.2	1.6
構造欠陥不良率(%)	1	1	0	50

【0184】表4における特性評価方法は、表1の場合と同様である。

【0185】表4を参照すれば、表1に示した実験例1の場合と同様、1次分散工程と2次分散工程とを採用し、2次分散工程において有機バインダを添加した、試料14~16によれば、このようなことを行なわなかった試料17に比べて、優れた分散性を得ることができ、また、印刷厚み、表面粗さおよび構造欠陥不良率の各項目においても優れた結果を示していることがわかる。

【0186】以上、この発明に係るセラミックペーストに含まれるセラミック粉末として、誘電体セラミック粉末または磁性体セラミック粉末が用いられる場合について説明したが、この発明では、用いられるセラミック粉末の電気的特性に左右されるものではなく、したがって、たとえば、絶縁体セラミック粉末あるいは圧電体セラミック粉末等を用いても、同様の効果を期待できるセラミックペーストを得ることができる。

[0187]

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、セラミックペーストを製造するにあたって、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を1次混合物および/または2次混合物に含ませる工程と、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とが実施されるので、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を優

れたものとすることができる。そのため、極めて薄いセラミックグリーン層を、高いパターン精度をもって形成しなければならない場合において、このようなセラミックペーストを有利に用いることができる。

【0188】したがって、この発明によれば、積層型セラミック電子部品において、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために、上述のようなセラミックペーストが用いられることによって、クラックやデラミネーション等の構造欠陥のない信頼性の高い積層型セラミック電子部品を実現することができる。

【0189】また、この発明によれば、積層型セラミック電子部品の小型化かつ軽量化の要求に十分に対応することが可能となり、この発明が積層セラミックコンデンサに適用された場合、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができ、また、この発明が積層インダクタに適用された場合、積層インダクタの小型化かつ高インダクタンス化を有利に図ることができる。

【0190】上述した1次分散工程において、1次混合物に有機分散剤を含ませるようにすると、セラミック粉末の分散性をより向上させることができる。

【0191】また、上述した第1の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度が100以上とされ、第2の有機溶剤の20℃における相対蒸発速度が50以下とされると、除去工程での第1の有機溶剤の除去を速やかに終えることができるとともに、スクリーン印刷性を良好にすることができる。

【0192】また、2次分散工程の後であって、除去工程の前に、2次混合物を沪過する工程をさらに実施したり、有機バインダを第1の有機溶剤および/または第2の有機溶剤に溶解することによって、有機ビヒクルを作製し、この有機ビヒクルを沪過した後、2次混合物に含ませるようにしたりすれば、セラミックペースト中に存在することがある、異物、セラミック粉末の凝集物、有機バインダの未溶解物等を除去することができ、より分散性の高いセラミックペーストを確実に得ることができる。また、焼成後のセラミック層においてピンホールを減少させる効果も期待できる。

【0193】また、第1および第2の有機溶剤として、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せを選ぶため、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、第1および第2の有機溶剤の選択が容易になる。

【0194】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差を、50℃以上とすることにより、除去工程において、加熱処理によ

る第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にする ことができる。

【0195】また、この発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーが、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むようにすると、セラミックグリーンシートと段差吸収用セラミックグリーン層との焼結性を一致させることができ、このような焼結性の不一致によるクラックやデラミネーションの発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にとって興味ある、かつこの発明の一 実施形態による、積層セラミックコンデンサの製造方法 を説明するためのもので、生の積層体3aの一部を図解 的に示す断面図である。

【図2】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される複合構造物6の一部を破断して 示す平面図である。

【図3】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される積層体チップ4 aを図解的に示 す断面図である。

【図4】この発明の他の実施形態による積層インダクタ を製造するために用意される生の積層体13を構成する 要素を分解して示す斜視図である。

【図5】図4に示した生の積層体13を焼成して得られた積層体チップ12を備える積層インダクタ11の外観を示す斜視図である。

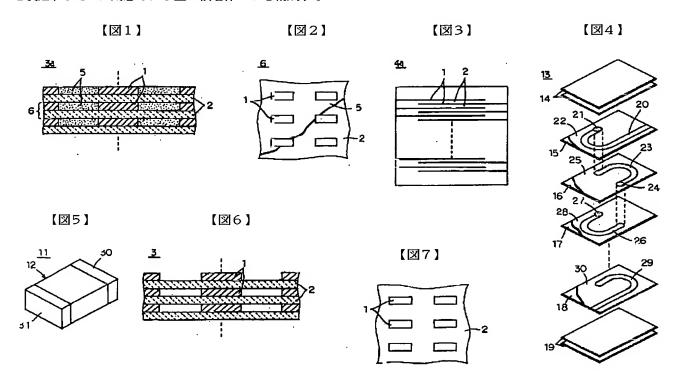
【図6】この発明にとって興味ある従来の積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3の一部を図解的に示す断面図である。

【図7】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される内部電極1が形成されたセラミ ックグリーンシート2の一部を示す平面図である。

【図8】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される積層体チップ4を図解的に示す 断面図である。

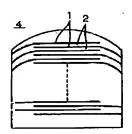
【符号の説明】

- 1 内部電極(内部回路要素膜)
- 2.14~19 セラミックグリーンシート
- 3a, 13 生の積層体
- 4a, 12 積層体チップ
- 5, 22, 25, 28, 30 段差吸収用セラミックグ リーン層
- 6 複合構造物
- 11 積層インダクタ (積層型セラミック電子部品)
- 20, 23, 26, 29 コイル導体膜(内部回路要素膜)



D

【図8】



フロントページ	どの続き					
(51) Int. Cl. ⁷	: :::	鐵別記号	FΙ			(参考)
C 0 4 B	35/622		H01F	41/04	С	
H01F	17/00		H01G	4/30	301E	
	41/04				311F	
H01G	4/30	301	C 0 4 B	35/00	J	

311